

FACULTÉ DE PHARMACIE

N^o 76

1934

**Emploi de l'iode et d'un alcali
pour le dosage volumétrique du phénol,
de phénols halogénés symétriques
de l'acide oxy-4-benzoïque, de l'acide salicylique
et de quelques-uns de ses dérivés**

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1933-1934

2^e Série

N^o 76

**Emploi de l'iode et d'un alcali pour le dosage
volumétrique du phénol, des phénols halogénés
symétriques, de l'acide oxy-4-benzoïque,
de l'acide salicylique
et de quelques-uns de ses dérivés.**

■■■■■■■■■■

THÈSE

**pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)**

Présentée et soutenue le 3 Juillet 1934

par

Pierre BROTHIER

Pharmacien

Examineurs

MM. les Professeurs PASTUREAU. *Président.*
PRÉVOST, *Juge.*
CORDEBARD, *Juge.*

IMPRIMERIE L. HENRIOT
J. GUYOT & C^{ie}
20, rue Gerbert, PARIS

1934

PERSONNEL ENSEIGNANT

DOYEN HONORAIRE :

M. BRUNTZ, O. *, , I. , O. , , , Recteur de l'Université de Nancy

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. FAVREL, *, I. 

BRUNTZ, O. *, , I. , O. , 

DOYEN :

M. SEYOT, *, , I. , , 

ASSESEUR :

M. GILLOT, I. , 

PROFESSEURS :

MM. GRELOT, *, I.  , 	Pharmacie galénique.
DOURIS, I.  ,  , 	Toxicologie.
PASTUREAU, O. *, I.  , 	Pharmacie chimique.
SEYOT, *,  , I.  ,  , 	Histoire naturelle.
LASSEUR, *, I.  , 	Microbiologie.
GILLOT, I.  , 	Matière médicale.
PREVOST, 	Chimie organique.

AGRÉGÉ LIBRE :

M. GIRARDET, *, I. ..... Chimie et Toxicologie.

CHARGÉS DE COURS :

MM. PREVOST, 	Chimie minérale et Minéralogie.
GRELOT, *, I.  , 	Hydrologie.
PASTUREAU, O. *, I.  , 	Chimie biologique.
DONZELOT	Physique.
VERNIER, I. 	Zoologie.
SIMONNET, I. 	Législation et Déontologie.
GILLOT, I.  , 	Pharmacotechnie.
CORDEBARD, I.  , 	Analyse chimique.
SEYOT, *,  , I.  ,  , 	Hygiène.

CHEFS DE TRAVAUX :

MM. VERNIER, I. 	Microbiologie et Parasitologie.
MEUNIER	Pharmacie.
CORDEBARD, I.  , 	Chimie et Analyse chimique.
STEIMETZ	Micrographie.
DONZELOT (chargé de travaux) ..	Physique.
DIVOUX (chargé de travaux)	Chimie biologique et Toxicologie.

SECRÉTARIAT :

M. E. TRIBOLET, I. ..... Secrétaire.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.



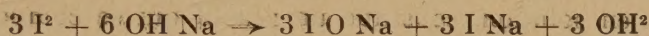
A MON PÈRE

*

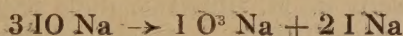
MEIS ET AMICIS

INTRODUCTION

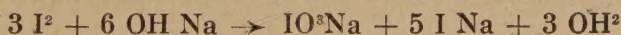
L'iode agit sur l'hydrate d'oxyde de sodium en solution étendue d'après l'équation :



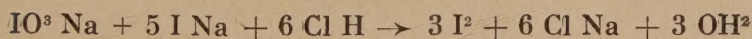
L'hypoiodite alcalin formé peut agir comme agent oxydant ou iodant sur certains composés organiques. En l'absence de tels composés, l'hypoiodite se transforme par autoxydation en iodate et iodure.



Dans les conditions de non-activité du réactif (iode + alcali), on a finalement :



Si on acidule un tel mélange par les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus ou par l'acide acétique dilué, on régénère tout l'iode qui a servi à former le réactif.



L'iode ainsi régénéré peut être dosé au moyen d'une
N
 solution d'hyposulfite de sodium —.
10

Quand on utilise ce réactif (iode + alcali) employé en excès et en quantité connue, comme agent d'oxydation ou d'iodation d'un composé organique, une partie de

l'hypoiodite alcalin est employée à l'action oxydante ou iodante. De ce fait, l'iodate formé par auto-oxydation de l'hypoiodite qui n'a pas été utilisé fournit, en présence de l'iodure, après acidulation du mélange de la réaction, l'iode qui n'a pas réagi. Connaissant la proportion de l'iode mis en œuvre, on peut, après avoir déterminé la proportion d'iode en excès au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium, calculer la quantité d'iode ayant servi à oxyder ou à ioder le composé organique soumis à la réaction et par suite déterminer la proportion du corps organique.

Le mélange d'iode et de carbonate de sodium, tous deux en solution, constitue un réactif qui se comporte comme le réactif (iode + soude).

M. BOUGAULT (1) a précisé le mode d'action du réactif iode + alcali en analyse chimique et on l'utilise pour le dosage de nombreux composés organiques.

Sur les conseils de M. BRENANS, nous avons entrepris d'appliquer le réactif (iode + alcali) au dosage volumétrique du phénol, de dérivés halogénés symétriques du phénol, de l'acide oxy-4-benzoïque, de l'acide salicylique, de salicylates et d'éthers-sels de l'acide salicylique.

Dans ce mémoire, nous rappellerons d'abord les travaux des auteurs relatifs à ce dosage, puis nous décrivons nos propres résultats.

(1) J. BOUGAULT, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1917, (7), XVI, p. 33 à 45.

PLAN

PREMIERE PARTIE

HISTORIQUE

- I. — Note de MESSINGER et VORTMANN relative au dosage iodométrique du phénol; année 1889.
- II. — Note des mêmes chimistes concernant le dosage volumétrique, par l'iode, de l'acide salicylique seul ou mélangé avec l'acide benzoïque; année 1890.
- III. — Note de GARDNER et HODGSON relative au dosage par l'iode du phénol et de l'acide salicylique en solution alcaline; année 1909.
- IV. — Note de John M. WILKIE concernant le dosage iodométrique du phénol ou de l'acide salicylique; année 1911.
- V. — Procédé de dosage du phénol ou de l'acide salicylique contenu dans des pommades inscrites à la Pharmacopée britannique : note de G. D. ELSDON; année 1920.
- VI. — Méthode de MESSINGER et VORTMANN modifiée par W. EVANS et appliquée par l'auteur au dosage du salicylate de sodium ; année 1923.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I

- I. — Généralités.
 - II. — Dosage iodométrique du phénol.
 - III. — Dosage iodométrique de l'iodo-2-phénol.
 - IV. — Dosage iodométrique de l'iodo-4-phénol.
 - V. — Dosage iodométrique du diiodo-2.4-phénol.
-

CHAPITRE II

- I. — Généralités.
- II. — Dosage iodométrique de l'acide salicylique.
- III. — Dosage iodométrique de l'acide para-oxybenzoïque.
- IV. — Dosage iodométrique de l'acide iodo-5-salicylique.

- V. — Dosage iodométrique de l'acide diiodo-3.5-salicylique.
 - VI. — Dosage iodométrique de l'acide bromo-5-salicylique.
 - VII. — Dosage iodométrique de l'acide chloro-5-salicylique.
 - VIII. — Dosage par l'iode du salicylate de sodium.
 - IX. — Dosage par l'iode du salicylate de lithium.
-

CHAPITRE III

- I. — Dosage par l'iode du salicylate de méthyle.
 - II. — Dosage iodométrique du salicylate de phényle.
 - III. — Dosage iodométrique de l'acide acétylsalicylique.
-

CONCLUSIONS

Ce travail a été effectué au Dispensaire de l'Assistance Publique du XIV^e arrondissement de Paris dans le laboratoire de M. P. BRENANS, Docteur ès Sciences Physiques, Assistant à la Faculté de Pharmacie, Pharmacien des Dispensaires de l'Assistance Publique, Chevalier de la Légion d'Honneur.

Nous prions le Maître érudit et dévoué que fut M. P. BRENANS de bien vouloir agréer ici l'hommage de notre profond respect et l'assurance de notre vive gratitude pour les précieux conseils qu'il nous a sans cesse prodigués.

Avant de commencer l'exposé de notre travail, nous tenons à remercier M. le Professeur PASTUREAU, professeur de Pharmacie chimique à la Faculté de Pharmacie de Nancy, Officier de la Légion d'honneur, d'avoir bien voulu nous inscrire à son laboratoire et présider notre Thèse.

Nous sommes également reconnaissant à MM. les Professeurs PRÉVOST et CORDEBARD d'avoir bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

PREMIERE PARTIE

HISTORIQUE

I. — MESSINGER ET VORTMANN (1) ont les premiers appliqué l'action de l'iode et de la soude au dosage volumétrique du phénol.

Voici la technique suivie par ces auteurs. On dissout 2 gr. de phénol dans une solution d'hydrate d'oxyde de sodium (4 molécules de OH Na pour 1 molécule de phénol) et on étend la liqueur à 200 cm³. On prélève 10 cm³ de la solution, que l'on chauffe légèrement et que l'on additionne d'un excès d'une solution d'iode iodurée. Après refroidissement on acidule la liqueur et on dose l'iode en excès au moyen d'une solution titrée d'hypo-sulfite de sodium.

Les résultats de ces chimistes figurent dans le tableau suivant :

Prise d'essai en phénol	Iode absorbé	Phénol trouvé	Atomes d'iode p. 1 mol. de phénol
0 gr. 100	0 gr. 813	0 gr. 1002	6.04
0 gr. 100	0 gr. 821	0 gr. 1012	6.09
0 gr. 100	0 gr. 817	0 gr. 1008	6.07
0 gr. 100	0 gr. 807	0 gr. 0995	6.00

Ces dosages permettent de représenter l'action de l'iode sur le phénol par l'équation :



Lorsqu'on acidule la liqueur, on obtient :



(1) J. MESSINGER et G. VORTMANN, *Ber. D. ch. Ges.*, 1889, XXII, p. 2312-2322.

Le triiodo-2.4.6-phénol obtenu dans les conditions du dosage de MESSINGER ET VORTMANN était mélangé d'un composé rouge considéré par ces savants comme son isomère $C^6H^3I^2 O I$.

M. BOUGAULT (1) a montré que ce composé est en réalité le corps $C^6H^2I^2O$, composé découvert par LAUTEMANN (2) en fondant le triiodo-2.4.6-phénol avec un alcali. Le triiodo-2.4.6-phénol perd, dans ces conditions, une molécule d'acide iodhydrique :



II. — MESSINGER et VORTMANN (3) ont aussi utilisé le réactif (iode et alcali) pour le dosage de l'acide salicylique seul ou mélangé d'acide benzoïque. Ils emploient pour 1 molécule d'acide salicylique au moins 4 molécules de soude. Ils ajoutent à la solution d'acide salicylique, maintenue à 50-60°, une solution d'iode iodurée $\frac{N}{10}$

qui ne doit pas fournir de précipité si elle n'a pas été employée en excès. Si la proportion d'alcali est trop faible, un précipité blanc jaunâtre apparaît même avant l'emploi d'un excès d'iode. Dans ce cas, il faut, d'après les auteurs, ajouter de la soude jusqu'à redissolution de ce précipité, puis un excès d'iode. On acidule la liqueur et on titre l'iode non combiné au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium.

L'action de l'iode sur l'acide salicylique en présence de soude exige l'emploi de 6 atomes d'iode. Le facteur qui permet de déterminer la quantité d'acide salicylique correspondant au poids d'iode absorbé est $\frac{137.65}{759.24}$ c'est-à-dire 0,181326.

(1) J. BOUGAULT, *Journ. Pharm. et Chim.*, 1908, XXVIII, p. 150.

(1) Ed. LAUTEMANN, *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1861, CXX, p. 299-322.

(3) MESSINGER et VORTMANN, *Ber. D. ch. Ges.*, 1890, XXIII, p. 2755.

Résultat des auteurs :

Acide salicylique dans la prise d'essai	Iode absorbé	Acide salicylique trouvé
0 gr. 11	0 gr. 6269	0 gr. 11367

Le résultat trouvé est un peu trop élevé.

III. — GARDNER ET HODGSON (1) ont appliqué également l'iode et la soude au dosage du phénol et de l'acide salicylique.

a) Ils ajoutent à 10 cm³ d'une solution renfermant 0 gr. 10 de phénol pour 100 cm³ d'eau, 5 cm³ d'iode ioduré $\frac{N}{10}$, de l'empois d'amidon, puis une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à décoloration de l'iodure d'amidon. Après avoir acidulé la liqueur par l'acide chlorhydrique dilué, ils titrent l'iode en excès au moyen de l'hyposulfite de sodium. Chacun des six essais renfermant 0 gr. 01 de phénol a absorbé l'iode de 2 cm³ 15 de solution d'iode iodurée, c'est-à-dire 0 gr. 0273 d'iode.

La proportion d'iode absorbée d'après la théorie étant 0 gr. 0272.

b) Dans des conditions identiques aux précédentes, une prise d'essai de 0 gr. 01 d'acide salicylique absorbe l'iode de 1 cm³ 85 de solution d'iode iodurée c'est-à-dire 0 gr. 0234, la quantité de l'iode absorbé d'après la théorie étant 0 gr. 0184. Quoique que ce résultat soit empirique, des dosages répétés ont montré que les résultats obtenus sont quantitatifs.

IV. — John M. WILKIE (2) a publié un long travail relatif à l'iodation des phénols et à l'application de cette action pour leur dosage volumétrique.

(1) GARDNER et HODGSON, *Journ. of the Chem. Soc.*, 1909, XCV, II, p. 1824.

(2) John M. WILKIE, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1911, XXX, p. 398 à 402.

L'auteur rappelle d'abord assez rapidement les méthodes de dosage du phénol, de l'acide salicylique et du naphthol.

Il a modifié la méthode de MESSINGER ET VORTMANN, en ce sens, qu'il effectue l'iodation du phénol et de l'acide salicylique à la température ordinaire.

La technique qu'il indique pour le phénol est la suivante :

On ajoute, à une solution étendue de phénol, des quantités égales de solution d'iode iodurée $\frac{N}{10}$ et de solution de carbonate de sodium $\frac{N}{10}$. Au bout de cinq minutes, on acidule la liqueur avec de l'acide sulfurique étendu et on titre l'iode qui n'a pas réagi, avec une solution d'hyposulfite de sodium en présence d'empois d'amidon.

Pour doser l'acide salicylique, on le transforme en salicylate de sodium et on opère exactement comme pour le phénol.

L'auteur a obtenu ainsi de bons résultats dans le dosage iodométrique du salol, du salicylate de méthyle et d'autres dérivés.

V. — G. D. ELSDON (2) a établi un procédé de dosage du phénol ou de l'acide salicylique contenus dans les pommades de la Pharmacopée britannique.

Ce procédé est basé sur l'action de l'iode sur le phénol et l'acide salicylique, action ayant lieu d'après l'équation :



Il y a formation de tétra-iodo-diphénylène-quinone ou rouge de LAUTEMANN.

On dissout 0 gr. 50 à 0 gr. 60 de l'échantillon dans 5 cm³ de chloroforme, en chauffant modérément. Après

(2) ELSDON, *Pharmaceut. Journal*, 1920, CV, p. 86.

avoir ajouté à la solution 25 cm³ de solution de carbonate de sodium $\frac{N}{10}$, on chauffe la liqueur jusqu'à ébullition, tout en agitant. On additionne l'essai de 25 cm³ d'eau distillée et on l'abandonne au refroidissement en continuant à agiter; on y ajoute alors 15 cm³ d'iode $\frac{N}{10}$ qu'on laisse réagir pendant exactement cinq minutes. On acidule le mélange par l'acide sulfurique dilué et on titre l'iode en excès au moyen de l'hyposulfite de sodium.

VI. — M. W. EVANS (1) préconisa, pour le dosage du salicylate de sodium, la méthode de MESSINGER ET VORTMANN qu'il a modifiée.

Ce dosage est basé sur le fait que l'iode réagit, en solution alcaline, sur le salicylate de sodium en le transformant en tétraiodo-diphénylène-quinone.

On introduit dans un flacon bouché à l'émeri 25 cm³ d'une solution renfermant 0 gr. 80 de salicylate de sodium dans 200 cm³ d'eau. On y ajoute 30 cm³ d'une solution $\frac{N}{10}$ de carbonate de sodium, puis lentement une solution d'iode iodurée $\frac{N}{10}$. En opérant ainsi, aucun précipité ne doit se former. On chauffe peu à peu le flacon en ayant soin de le déboucher de temps en temps jusqu'à ce qu'un précipité, qui se colore en rouge, apparaisse. Au bout de quinze minutes, on refroidit le mélange, on l'acidule avec de l'acide sulfurique étendu, puis on sépare bien vite par filtration le précipité qui est ensuite lavé très soigneusement. On détermine dans le filtrat, au moyen de l'hyposulfite de sodium, l'iode non consommé par la réaction, ce qui permet de connaître la proportion de l'iode fixé par le salicylate : 1 cm³ d'iode $\frac{N}{10}$ correspond à 0 gr. 0026674 de salicylate de sodium.

(1) M. W. EVANS, *J. of Amer. Pharm. Assoc.*, 1923, XII, p. 225-228.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

I. — GÉNÉRALITÉS

Quand on fait réagir l'iode sur le phénol en milieu alcalin on obtient, comme l'a indiqué M. BRENANS (1), un mélange du diiodo-2.4-phénol et du triiodo-2.4.6-phénol, avec une faible proportion d'iodo-2-phénol.

En employant pour 1 molécule de phénol 2 atomes d'iode et 1 molécule de soude, on obtient principalement le diiodo-phénol et peu de triiodophénol.

En opérant avec 4 atomes d'iode et 2 molécules d'alcali pour 1 molécule de phénol, le produit de la réaction est constitué par trois quarts de triiodophénol et un quart de diiodophénol.

Quand on fait réagir sur 1 molécule de phénol 6 atomes d'iode et 3 molécules de soude, on obtient uniquement le triiodo-2.4.6-phénol, qui se forme en proportion indiquée par l'équation :



Le triiodo-2.4.6-phénol ainsi produit est à l'état de pureté, cristallisé en fines aiguilles blanches, fusibles à 157°.

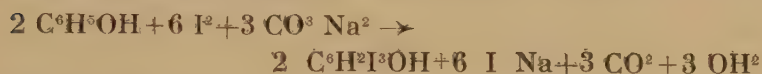
Si on fait réagir, pour 1 molécule de phénol et 3 à 4 molécules de soude, plus de 6 atomes d'iode, on n'obtient pas un phénol plus halogéné, mais toujours le triiodo-2.4.6-phénol.

(1) P. BRENANS, *C. R. Ac. Sc.*, 1901; CXXXII, p. 831.

Emploie-t-on dans l'iodation du phénol, un excès d'alcali par rapport à la quantité d'iode nécessaire à la production du triiodophénol, ce dernier isomère triiodé ne se forme plus, c'est le diiodo-2.4-phénol qui prend naissance.

La loi d'action de masse s'applique dans ce dernier cas, l'alcali retenant à lui une partie de l'iode qui est nécessaire à la formation du triiodophénol.

L'action de l'iode et du carbonate de sodium sur le phénol, réalisée dans les conditions précédentes, donne naissance aux mêmes isomères iodés du phénol :



Dans les conditions de formation unique du triiodo-2.4.6-phénol, c'est-à-dire quand on emploie, pour 1 molécule de phénol, 6 atomes d'iode et 3 molécules d'alcali, le triiodophénol précipite totalement.

Pour le maintenir en solution, une quatrième molécule d'alcali est nécessaire, afin de le transformer en triiodophénate de sodium soluble :



Au bout d'un certain temps, cette solution alcaline de triiodophénol renfermant un excès d'iode abandonne à froid un produit rouge foncé qui provient de la transformation, sous l'action de l'hypoiodite alcalin, d'une partie du triiodophénol en rouge de LAUTEMANN.

La transformation du triiodophénol en rouge de LAUTEMANN est totale quand on chauffe la solution alcaline renfermant un excès d'iode.

D'après LAUTEMANN (*loc. cit.*) le triiodo-2.4.6-phénol, dans l'action des alcalis et aussi, mais plus difficilement, dans l'action de l'oxyde d'argent, éprouve une décomposition spéciale en fournissant un corps rouge auquel il a attribué à la formule $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^2\text{O}$ et dénommé oxyde de diiodophénylène :



KAMMERER et BENZINGER (1) ont préparé le rouge de LAUTEMANN en faisant réagir l'iode sur l'acide salicylique en solution dans du carbonate de sodium. L'analyse élémentaire du composé rouge leur a fourni des résultats qui concordent mieux avec ceux donnés pour le composé de formule $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^2\text{I}^2\text{O} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^2\text{I}^2\text{O} \end{array}$ ou tétraiododiphénylène-quinone ou encore tétraiododiphénylènedioxyde.

L'acide salicylique soumis à l'action d'un excès d'iode et d'un alcali donne (2) l'acide iodo-5-salicylique, puis l'acide diiodo-3.5-salicylique, qui est lui-même transformé par substitution d'un atome d'iode au carboxyle en triiodo-2.4.6-phénol. Le phénol triiodé ainsi produit est transformé par l'hypoiodite alcalin en excès en rouge de LAUTEMANN.

M. BOUGAULT (*loc. cit.*) indique que l'addition d'une trace d'iode à la solution aqueuse du triiodo-2.4.-6-phénol dans le carbonate de sodium effectue rapidement la transformation du triiodophénol en rouge de LAUTEMANN.

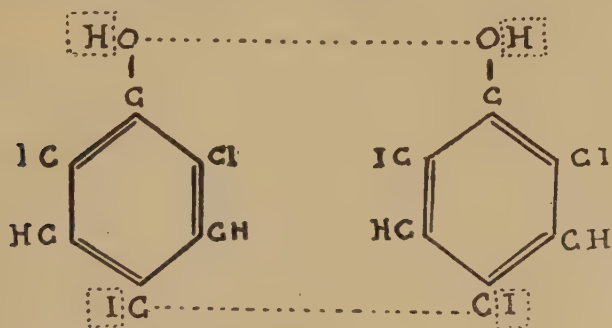
En outre, bien que l'iode soit nécessaire à cette curieuse réaction, on retrouve à la fin de l'opération et après acidulation, l'iode ajouté pour la produire.

M. BOUGAULT trouve une explication de cette réaction en considérant la formule attribuée au corps rouge de LAUTEMANN par KAMMERER et BENZINGER, reproduite plus haut. En admettant, dit l'auteur, cette constitution pour le rouge, la formation à partir du triiodophénol sous l'influence de petites quantités d'iode peut s'expliquer par deux réactions inverses simultanées : l'une qui consomme de l'iode pour oxyder la fonction phénol et la transforme en quinone et l'autre qui régénère l'iode en

(1) KAMMERER et BENZINGER, *Ber. D. Ch. Ges.*, 1878, XI, p. 557.

(2) P. BRENANS et GIROD, *C. R. Ac. Sc.*, 1921, CLXXXVI, p. 1851.

provoquant la liaison de deux molécules de diiodoquinone, ainsi que l'indique le schéma :



Il y a, au total, élimination d'une molécule d'acide iodhydrique de chaque molécule de triiodophénol et soudure des deux résidus.

M. GIROD avait pensé que le bromo-4-diiodophénol qui, traité par le carbonate de sodium seul, ou l'iode et le carbonate alcalin se transforme, comme le triiodophénol, en un composé rouge insoluble, perdait dans cette réaction tout son halogène en position *para*, à la manière du triiodophénol. La vérification expérimentale de cette prévision, qui lui était suggérée par le schéma précédent, lui aurait permis d'identifier le corps rouge, obtenu à partir du phénol bromodiiodé, au rouge de LAUTEMANN. Cette vérification lui aurait fourni une preuve à l'appui de la formule de constitution proposée pour ce dernier composé par KAMMERER et BENZINGER et admise par M. BOUGAULT pour expliquer l'action de l'iode, en présence de carbonate de sodium, sur le triiodo-2.4.6-phénol.

Les expériences de M. GIROD lui ont prouvé qu'il n'en est pas ainsi, le bromo-4-diiodo-2. 6-phénol perdant à la fois du brome et de l'iode et non pas seulement le brome en position *para* quand on le transforme en un composé rouge insoluble.

Les faits énoncés dans ces généralités, nous permet-

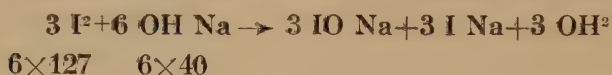
(1) Ch. GIROD, *Thèse Doct. Université, Paris (Pharmacie)*, 1929, p. 68.

tent de fixer les conditions qu'il faut observer pour effectuer par iodométrie un dosage exact du phénol et de quelques-uns de ses dérivés halogénés.

La prise d'essai du phénol devra être additionnée d'au moins 4 molécules d'alcali pour une molécule de phénol afin que, pendant l'iodation, l'iodophénol ou le diiodophénol formé d'abord, ou le triiodophénol, formé à la fin de la réaction, l'un et l'autre peu solubles, restent en solution.

Quand la proportion d'alcali est insuffisante, la solution alcaline du phénol abandonne, dans la première minute de l'action de l'iode, un précipité de phénol iodé, qui n'est pas le triiodophénol produit final de la réaction.

Il faut éviter d'employer, pour la prise d'essai renfermant 1 molécule de phénol, une quantité d'alcali libre supérieure aux proportions fixées par l'équation :



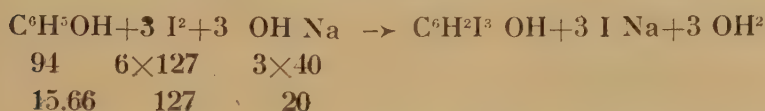
Dans ces conditions où l'alcali est en excès par rapport à la quantité d'iode mise à réagir, le produit final de la réaction, produit qui règle ce mode de dosage volumétrique, n'est pas le triiodophénol, mais un phénol moins halogéné, principalement le diiodo-2.4-phénol.

Si, au lieu d'employer un excès d'alcali libre (soude), par rapport à la quantité d'iode, on utilise un excès d'alcali carbonaté (carbonate de sodium), l'action iodante du réactif (iode et carbonate de sodium) sur le phénol ou ses dérivés est totale et produit le triiodo-2.4.6-phénol.

II. — DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU PHÉNOL ET DE QUELQUES DÉRIVÉS IODÉS DU PHÉNOL

Nous avons vérifié l'exactitude de la méthode iodométrique de dosage du phénol, appliquée déjà par les différents auteurs cités dans la partie historique de notre travail.

L'action finale de l'iode sur le phénol en solution alcaline s'effectue suivant l'équation :



La solution-étalon qui a servi à nos expériences contenait 1 gr. 566 de phénol par 1000 cm³ d'eau distillée, de sorte que 1 cm³ renfermant 0 gr. 001566 de phénol, devait absorber l'iode de 1 cm³ de solution d'iode iodurée $\frac{\text{N}}{10}$, c'est-à-dire 0 gr. 0127 d'iode.

Le phénol qui nous a servi à préparer cette solution-étalon avait été purifié par distillation. Nous avons utilisé la fraction distillant à 183°.

Nous avons effectué nos dosages de la façon suivante : on introduit successivement dans un flacon, pouvant être fermé avec un bouchon de verre, une prise d'essai de la solution de phénol, la solution de soude $\frac{\text{N}}{10}$, puis la solution d'iode iodurée $\frac{\text{N}}{10}$, enfin 75 à 85 cm³ d'eau distillée.

Après avoir mélangé les liqueurs, on laisse la réaction se poursuivre pendant des temps variant de 5 à 30 minutes. Au bout de ce temps, on acidifie la solution au moyen d'acide sulfurique dilué, ce qui détermine la production d'un précipité du phénol iodé. On titre ensuite l'iode qui n'a pas réagi, au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium $\frac{\text{N}}{10}$, en présence d'empois d'amidon comme indicateur.

Les volumes des solutions constituant nos réactifs ont été mesurés avec la même burette graduée en dixièmes de centimètre cube.

Tous nos essais ont été faits à la température du laboratoire (15 à 20°).

Toutes les expériences dont les résultats figurent dans

les tableaux A, B, C ont été effectuées avec 10 cm³ de la solution-étalon du phénol.

TABLEAU A

Volume d'iode N/10 ajouté	Volume de OH Na N/10	Molécules de OH Na pour 1 mol. de phénol	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de S ² O ³ Na ² N/10	Volume d'iode N/10 absorbé	Couleur du précipité après acidification
15 cm ³	6 cm ³ 6	4	50	5'	5 cm ³	10 cm ³	blanc
15 cm ³	7 cm ³ 5	4.3	50	5'	5 cm ³	10 cm ³	»
15 cm ³	10 cm ³	6	50	5'	5 cm ³ 05	9 cm ³ 95	»
20 cm ³	10 cm ³	6	100	5'	10 cm ³	10 cm ³	»
25 cm ³	10 cm ³	6	100	5'	15 cm ³	10 cm ³	»

Ces résultats montrent que l'emploi d'un excès d'iode agissant sur le phénol ne conduit pas à la production d'un phénol plus halogéné que le triiodophénol. Ils indiquent aussi que la réaction est déjà terminée au bout de 5 minutes.

TABLEAU B

Les expériences dont les résultats figurent dans le tableau B ont été instituées dans le but de déterminer l'influence, sur la réaction, d'un excès d'alcali par rapport à l'iode.

Volume d'iode N/10 ajouté	Volume de OH Na N/10	Molécules de OH Na pour 1 mol. de phénol	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de S ² O ³ Na ² N/10	Volume d'iode N/10 absorbé	Couleur du précipité
20 cm ³	10 cm ³	6	100	5'	10 cm ³	10 cm ³	blanc
20 cm ³	15 cm ³	9	100	5'	10 cm ³ 4	9 cm ³ 6	»
20 cm ³	15 cm ³	9	100	5'	10 cm ³ 7	9 cm ³ 3	»
20 cm ³	25 cm ³	15	100	5'	12 cm ³ 5	7 cm ³ 5	»
20 cm ³	25 cm ³	15	100	5'	12 cm ³ 3	7 cm ³ 3	»

Ces résultats indiquent qu'en employant, dans l'iodation du phénol, un excès d'alcali, de manière à fixer tout l'iode à l'état d'hypoiodite et d'iodure alcalin, avec en plus de l'alcali libre, on obtient, à la place du triiodophénol seul, un mélange d'un peu de ce composé iodé avec une proportion très importante du diiodo-2,4-phénol, bien que la quantité d'iode mise à réagir soit plus que théoriquement suffisante pour former le phénol triiodé.

Le diiodophénol consomme, pour sa formation, l'iode de 6 cm^3 66 de solution d'iode $\frac{\text{N}}{10}$.

TABLEAU C

Ce tableau représente les résultats que nous avons obtenus en prolongeant la durée de la réaction.

Volume d'iode N/10 ajouté	Volume de OH Na de N/10	Molécules de OH Na pour 1 mol. de phénol	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2$ N/10	Volume d'iode N/10 absorbé	Couleur du précipité après acidulation
20 cm^3	10 cm^3	6	100	5'	10 cm^3	10 cm^3	blanc
20 cm^3	10 cm^3	6	100	15'	9 cm^3 8	10 cm^3 2	noir
20 cm^3	10 cm^3	6	100	30'	9 cm^3 5	10 cm^3 5	très rose

Quand on prolonge la durée de la réaction, le triiodophénol qu'on précipite par acidification de la liqueur alcaline semble mélangé d'un peu de rouge de LAUTEMANN.

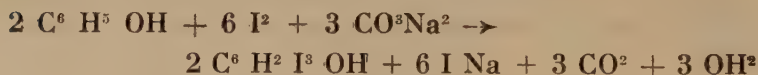
Comme nous l'avons déjà indiqué, le triiodophénol se transforme en rouge de LAUTEMANN ou tétraiododiphénylène-quinone, lentement à froid et très rapidement à chaud, par l'action d'une faible quantité d'iode en milieu alcalin, c'est-à-dire que l'agent de transformation est l'hypoiodite. Pour M. BOUGAULT (*loc. cit.*), le mécanisme de cette curieuse réaction est le suivant : l'hypoiodite

alcalin agit comme oxydant pour transformer le triiodophénol en quinone iodée. Cette réaction est accompagnée d'une autre, qui régénère de l'iode en provoquant la soudure de deux molécules de diiodoquinone.

Le schéma de la page 21 rend compte de ces deux réactions simultanées.

D'après M. BOUGAULT, l'iode employé à la transformation du triiodophénol en rouge de LAUTEMANN se retrouve intégralement après acidification de la liqueur alcaline. Or les résultats un peu forts de nos derniers essais indiquent que le phénol a absorbé une proportion d'iode un peu supérieure à la quantité nécessaire à la formation du triiodophénol. Cette absorption trop grande d'iode n'est pas due à la formation d'un peu de rouge de LAUTEMANN, car nous savons que cette transformation du triiodophénol en rouge de LAUTEMANN, nécessitant l'action de l'iode, s'effectue sans absorption finale de l'iode. D'autre part, le rouge de LAUTEMANN est pratiquement insoluble : ce composé ne s'est pas formé lors de nos essais, car les liqueurs sont restées limpides avant l'acidification. Les chiffres un peu forts sont dus au fait que le triiodophénol formé et précipité par addition d'acide à sa solution alcaline retient, à la façon d'une teinture, un peu d'iode qui n'est pas décelé par l'hypo-sulfite de sodium.

Le triiodo-2.4.6-phénol prend aussi naissance dans l'action de l'iode et d'un alcali carbonaté.



Nous avons utilisé, dans les expériences dont les résultats sont inscrits aux tableaux D et E, l'iode et le carbonate de sodium pour le dosage volumétrique du phénol.

Ces expériences ont été faites dans les mêmes conditions que celles effectuées avec l'iode et la soude et avec 10 cm³ de solution-étalon du phénol.

TABLEAU D

Volume d'iode N/10	Volume de $\text{CO}_3 \text{Na}^2$ N/10	Molécules de $\text{CO}_3 \text{Na}^2$ pour 1 mol. de phénol	Excès d'iode p. 100	Durée	Volume de $\text{S}^2 \text{O}_3 \text{Na}^2$ N/10	Volume d'iode N/10 utilisé	Couleur
15 cm ³	10 cm ³	6	50	10'	5 cm ³ 5	9 cm ³ 5	précipité presque immédiat blanc après acidification
20 cm ³	10 cm ³	6	100	10'	10 cm ³ 5	9 cm ³ 5	
25 cm ³	10 cm ³	6	150	10'	15 cm ³ 4	9 cm ³ 6	
20 cm ³	12 cm ³ 5	7.5	100	10'	10 cm ³ 1	9 cm ³ 9	
20 cm ³	15 cm ³	9	100	10'	40 cm ³	10 cm ³	blanc après acidification
20 cm ³	20 cm ³	12	100	10'	10 cm ³	10 cm ³	

Dans les quatre premières expériences, où nous avons employé seulement 6 et 7,5 molécules de carbonate de sodium pour 1 molécule de phénol, nous avons obtenu, dès le début des essais et avant acidification un précipité qui, de ce fait, a échappé à l'action iodante totale.

Les deux derniers essais, où les résultats ont été excellents, indiquent que, dans l'iodation du phénol par l'iode et un alcali carbonaté, on doit utiliser, pour 1 molécule de phénol, au moins 8 à 9 molécules d'alcali carbonaté.

TABLEAU E

Les expériences dont les résultats figurent dans le tableau E ont été réalisées pour étudier l'influence, sur l'iodation du phénol, d'un excès de carbonate de sodium

Volume d'iode N/10	Volume de $\text{CO}_3 \text{Na}^2$ N/10	Molécules de $\text{CO}_3 \text{Na}^2$ pour 1 mol. de phénol	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de $\text{S}^2 \text{O}_3 \text{Na}^2$ N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidulation
20 cm ³	25 cm ³	15	100	10'	10 cm ³	40 cm ³	rose
20 cm ³	30 cm ³	18	100	10'	10 cm ³	10 cm ³	rose
20 cm ³	35 cm ³	21	100	10'	9 cm ³ 9	10 cm ³ 1	rose

par rapport au phénol et aussi l'influence sur cette réaction d'un excès d'alcali carbonaté par rapport à l'iode.

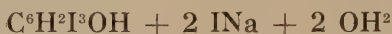
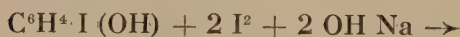
D'après ces résultats, on voit que si l'on emploie pour 1 molécule de phénol plus de 12 molécules de carbonate de sodium, le triiodophénol qu'on précipite par acidification est mélangé d'un peu de triiodophénol teinté de rose. La formation de cette laque ne semble pas avoir troublé les résultats du dosage volumétrique, comme cela a lieu dans l'action prolongée de l'iode et de la soude sur le phénol (*tableau C*).

En outre, l'action de l'iode et d'un alcali carbonaté, ce dernier employé en fort excès par rapport à la quantité d'iode, transforme finalement le phénol en triiodophénol. L'action ne s'arrête pas à la formation du diiodophénol comme cela a lieu quand, sur le phénol, on fait réagir une quantité de soude supérieure à la proportion d'iode. Ces corps réagissent suivant les proportions :



III. — DOSAGE IODOMÉTRIQUE DE L'IDO-2-PHÉNOL

A priori, l'iode et un alcali libre ou carbonaté doivent agir sur l'ido-2-phénol, sur l'ido-4-phénol et sur le diido-2.4-phénol pour donner naissance au triiodophénol.



Cette action devait se prêter à un dosage volumétrique de ces dérivés iodés.

Les expériences faites dans ce but ont été effectuées avec des produits purs.

Nous avons préparé l'ido-2-phénol en faisant réagir l'iode sur du phénate de sodium pulvérisé, en suspension dans le sulfure de carbone. Nous avons suivi pour la séparation de l'ido-2-phénol, du diido-2.6-phénol et

du triiodo-2.4.6-phénol formés ensemble dans cette réaction, la technique détaillée indiquée par M. BRENANS (1).

L'iodo-2-phénol pur dont on s'est servi était cristallisé et fondait à 41°.

Nous avons obtenu l'iodo-4-phénol en décomposant par l'acide iodhydrique le sulfate du diazoïque de l'amino-4-phénol, en opérant dans les conditions indiquées par K. YEU (2).

L'iodo-4-phénol est en aiguilles incolores, fusibles à 92°.

Nous avons préparé le diiodo-2.4-phénol par la méthode de M. BRENANS (*loc. cit.*) en faisant réagir sur le phénol l'iode et la soude.

Cet isomère diiodé a été séparé, par entraînement à la vapeur d'eau, du triiodophénol formé en même temps. Il est cristallin, incolore et fond à 72°.

a) Notre solution-étalon d'iodo-2-phénol renfermait par litre 5 gr. 50 de produit dissous au moyen de 50 cm³ de soude N.

Dans chacune de nos expériences, nous avons mis en réaction dans les mêmes conditions que pour le phénol, 10 cm³ de la solution-étalon, c'est-à-dire 0 gr. 055 d'iodophénol et 0 gr. 02 de soude (2 mol.).

Nos résultats figurent dans les tableaux A et B.

TABLEAU A

Volume d'iode N/10	Volume de OH Na N/10	Mol. 2OHNa totale pour 1 mol. du phénol	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de S ² O ³ Na ²	Volume d'iode N/10 absorbé	Couleur du précipité après acidification
15 cm ³	2 cm ³ 5	3	50	12'	4 cm ³ 8	10 cm ³ 2	a précipité dès le début
15 cm ³	3 cm ³ 5	3.4	50	15'	4 cm ³ 9	10 cm ³ 1	blanc
15 cm ³	5 cm ³	4	50	15'	4 cm ³ 9	10 cm ³ 1	»
15 cm ³	7 cm ³	5	50	15'	5 cm ³	10 cm ³	»

(1) P. BRENANS, *Thèse Doct. ès sciences physiques*, Paris, 1914, p. 14.

(2) K. YEU, *Thèse Doct. Pharmacie*, Paris, 1932, p. 24.

TABLEAU B

Les essais dont les résultats figurent dans ce tableau ont été faits pour montrer l'influence, dans le dosage volumétrique, de l'emploi d'un excès de soude par rapport à la proportion d'iode.

Volume d'iode N/10	Volume de OH.Na N/10	Mol. 2OHNa totale pour 1 mol. du phénol	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de S ² O ³ Na ²	Volume d'iode N/10 absorbé	Couleur du précipité après acidification
15 cm ³	5 cm ³	4	50	15'	4 cm ³ 7	10 cm ³ 3	blanc
15 cm ³	10 cm ³	6	50	15'	6 cm ³	9 cm ³	,
15 cm ³	15 cm ³	12	50	15'	7 cm ³ 9	7 cm ³ 1	,

Les résultats des deux dernières expériences indiquent, qu'en employant, pour la transformation de l'iodophénol en triiodophénol, un excès de soude par rapport à l'iode agissant sur le phénol halogéné, on n'arrive pas au terme final de la réaction, c'est-à-dire à la production du phénol triodé. Nous avons déjà observé ce fait dans le cas du dosage volumétrique du phénol.

b) Nous avons aussi effectué le dosage iodométrique de l'iodo-2-phénol en milieu alcali carbonaté, l'iode et le carbonate de sodium agissant suivant l'équation :



Nos essais ont été faits avec 10 cm³ de la solution-étalon. Nos résultats sont inscrits dans le tableau C.

Le triiodophénol obtenu dans les expériences faites avec un excès d'alcali a retenu un peu d'iode. Les résultats des dosages sont un peu forts.

TABLEAU C

Volume d'iode N/10	Volume de $\text{C}_2\text{O}_3 \text{ Na}_2$ N/10	Molécules de $\text{C}_2\text{O}_3 \text{ Na}_2$ pour 1 mol. de phénol	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de $\text{S}_2\text{O}_3 \text{ Na}_2$ N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidification
15 cm ³	3 cm ³ 5	3.4	50	10'	4 cm ³ 9	10 cm ³ 1	blanc
15 cm ³	5 cm ³	4	50	10'	4 cm ³ 9	10 cm ³ 1	"
15 cm ³	7 cm ³ 5	6	50	10'	4 cm ³ 9	10 cm ³ 1	"
15 cm ³	7 cm ³ 5	6	50	15'	4 cm ³ 7	10 cm ³ 3	légèrement rose
15 cm ³	10 cm ³	8	50	15'	4 cm ³ 75	10 cm ³ 25	rose
15 cm ³	15 cm ³	12	50	15'	4 cm ³ 8	10 cm ³ 2	rose

IV. — DOSAGE IODOMÉTRIQUE DE L'IDO-4-PHÉNOL

Notre solution-étalon renfermait, par litre, 5 gr. 50 d'iodophénol solubilisé au moyen de 25 cm³ de soude N; les 10 cm³ de cette solution soumis à l'action de l'iode contenaient 0 gr. 055 d'iodophénol et 0 gr. 01 d'alcali (1 mol.).

TABLEAU A

a) Les solutions renfermant l'une 15 cm³ d'iode $\frac{\text{N}}{10}$ et 5 cm³ de soude $\frac{\text{N}}{10}$ (2 mol. + 1 mol. de OHNa déjà existante dans la solution-étalon), une autre 15 cm³ d'iode $\frac{\text{N}}{10}$ et 7 cm³ 5 de soude $\frac{\text{N}}{10}$ (au total 4 mol.) ont donné presque aussitôt un léger précipité qui s'est dissous par addition, pour la 1^{re} liqueur, de 1 cm³ 5 de soude $\frac{\text{N}}{10}$ (en tout 3 mol. 6), pour l'autre par addition de 0 cm³ 5 de soude $\frac{\text{N}}{10}$ (au total 4 mol. 2). Dans les essais d'une durée de 10', l'iode de 10 cm³ 1, et de 10 cm³ de solution $\frac{\text{N}}{10}$ d'iode a été absorbé. Le triiodophénol formé était à peine rose dans le 1^{er} essai, et blanc dans le second.

Volume d'iode N/10	Volume de OH Na N/10	Mol. de OH Na totale pour 1 mol. de phénol	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de $S^2O^3Na^2$	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidification
15 cm ³	8 cm ³ 5	4.4	50	10'	5 cm ³ 1	8 cm ³ 9	blanc
15 cm ³	10 cm ³	5	50	10'	5 cm ³ 22	9 cm ³ 8	»
15 cm ³	10 cm ³	5	50	10'	5 cm ³ 15	9 cm ³ 85	»
15 cm ³	20 cm ³	10	50	10'	9 cm ³	6 cm ³	»
15 cm ³	9 cm ³	4.6	50	30'	4 cm ³ 95	10 cm ³ 5	»

Nous retrouvons ici l'influence nuisible, dans le dosage iodométrique de l'iode-4-phénol, de l'emploi d'un excès d'alcali par rapport à la quantité d'iode.

TABLEAU B

b) Dans ce tableau figurent les résultats que nous avons obtenus en opérant avec l'iode et le carbonate de sodium.

Volume d'iode N/10	Volume de CO^3Na^2 N/10 (alcali total)	Molécules de CO^3Na^2 pour 1 mol. de phénol	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de $S^2O^3Na^2$	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidification
15 cm ³	11 cm ³ 5	6.75	50	10'	5 cm ³	10 cm ³	rose
15 cm ³	13 cm ³	7.5	50	10'	5 cm ³ 1	9 cm ³ 9	»
15 cm ³	13 cm ³	7.5	50	5'	4 cm ³ 9	10 cm ³ 1	»
15 cm ³	15 cm ³	8.5	50	5'	4 cm ³ 85	10 cm ³ 15	»
15 cm ³	20 cm ³	11	50	5'	4 cm ³ 45	10 cm ³ 05	»

Les résultats de ces dosages sont satisfaisants; l'emploi d'un excès d'alcali carbonaté n'empêchant pas la transformation totale du phénol iodé en triiodophénol teinté d'un peu d'iode.

V. — DOSAGE IODOMÉTRIQUE DU DIIDO-2,4-PHÉNOL

Notre solution-étalon renfermait, pour 100 cm³, 1 gr. 73 de phénol diiodé dissous au moyen de 5 cm³ de solution de soude N, c'est-à-dire 0 gr. 20 de soude.

Nos expériences, effectuées dans les conditions des dosages précédents, ont été faites avec 5 cm³ de la solution-étalon contenant 0 gr. 0865 de diiodophénol et 0 gr. 01 d'alcali (1 mol.).

TABLEAU A

Volume d'iode N/10	Volume de OH Na N/10	Total des molécules OH Na N/10	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de S ² O ⁴ Na ² N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidulation
7 cm ³ 5	3 cm ³	1.2	50	20'	2 cm ³ 9	4 cm ³ 6	rose
7 cm ³ 5	4 cm ³	1.6	50	20'	2 cm ³ 9	4 cm ³ 6	blanc
7 cm ³ 5	4 cm ³	1.8	50	20'	2 cm ³	4 cm ³ 5	,
10 cm ³	5 cm ³ 5	2.2	100	20'	5 cm ³ 4	4 cm ³ 6	rose
10 cm ³	6 cm ³	2.4	100	20'	5 cm ³ 5	4 cm ³ 5	blanc
10 cm ³	7 cm ³	2.8	100	20'	5 cm ³ 5	4 cm ³ 5	,

Les résultats montrent que le diido-2,4-phénol se transforme plus difficilement que les isomères mono-iodés en triiodophénol. Il est aussi à penser que notre diiodophénol renfermait une faible quantité de triiodophénol.

L'effet nuisible, pour le dosage iodométrique du diiodophénol, de l'emploi d'un excès d'alcali, — le diiodophénol exigeant théoriquement 2 molécules de soude, — est manifeste dans les expériences dont les résultats sont exposés dans le tableau B. Comme dans les expériences précédentes les essais ont été faits avec 10 cm³ de la solution-étalon.

TABLEAU B

Volume d'iode N/10	Volume de OH Na N/10	Total des molécules OH Na N/10	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de $S^2 O^2 Na^2$ N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidulation
15 cm ³	10 cm ³	4	50	15'	6 cm ³ 3	8 cm ³ 7	blanc
15 cm ³	15 cm ³	6	50	15'	9 cm ³ 5	6 cm ³	»
15 cm ³	20 cm ³	8	50	15'	11 cm ³ 5	3 cm ³ 5	»

Nous indiquons dans le *Tableau C* les résultats de nos essais iodométriques faits sur le diiodo-2.4-phénol avec l'iode et le carbonate de sodium.

TABLEAU C

Volume d'iode N/10	Volume de $CO^2 Na^2$ N/10	Total des molécules de $CO^2 Na^2$	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de $S^2 O^2 Na^2$ N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidulation
10 cm ³	5 cm ³	3	50	15'	5 cm ³ 5	4 cm ³ 5	rose
10 cm ³	5 cm ³ 5	3 2	50	5' à 10'	5 cm ³ 4	4 cm ³ 1	blanc
10 cm ³	7 cm ³ 5	4	50	15'	5 cm ³	5 cm ³	très rose
10 cm ³	10 cm ³	5	50	15'	5 cm ³ 2	4 cm ³ 8	»

Ces résultats concordent avec les premiers résultats du tableau A.

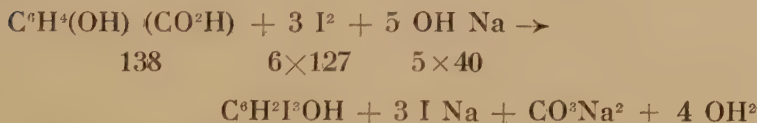
Un excès d'alcali carbonaté n'a pas d'influence nuisible sur l'iodation du diiodophénol, mais détermine la fixation d'un peu d'iode sur le triiodophénol.

CHAPITRE II

DOSAGE IODOMETRIQUE DES ACIDES ORTHO-OXYBENZOÏQUE ET PARA-OXYBENZOÏQUE

I. — GÉNÉRALITÉS

L'iode agit sur ces acides oxybenzoïques en solution alcaline pour les transformer l'un et l'autre, dans des conditions indiquées par l'équation suivante, en triiodo-2.4.6-phénol.



Une nouvelle molécule de soude est nécessaire pour maintenir le triiodophénol en solution :



Du fait que son iodation n'engendre pas un phénol iodé de constitution connue, l'acide méta-oxybenzoïque ne se prête pas à ce dosage.

II. — DOSAGE IODOMÉTRIQUE DE L'ACIDE SALICYLIQUE

Notre solution-étalon d'acide salicylique renfermait par litre 2 gr. 30 d'acide salicylique dissous à la faveur de 50 cm³ de soude N contenant 2 gr. d'alcali, soit 3 molécules de soude pour 1 molécule d'acide salicylique.

Dans la réaction, l'acide ortho-oxybenzoïque nécessite 6 molécules pour que le triiodophénol formé reste en

solution, sa précipitation troublant les résultats du dosage.

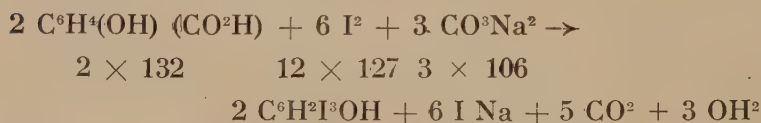
Chacune de nos expériences a été réalisée dans les conditions habituelles, avec 10 cm³ d'une solution-étalon renfermant 0 gr. 023 d'acide salicylique et 3 molécules d'alcali.

Nos résultats figurent dans le tableau suivant :

Volume d'iode N/10	Volume de OH Na N/10	Total des molécules de OH Na pour 1 mol. d'acide	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de S ² O ³ Na ² N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidulation
20 cm ³	15 cm ³	12 cm ³	100	10'	10 cm ³ 4	9 cm ³ 6	blanc
20 cm ³	15 cm ³	12 cm ³	100	10'	10 cm ³ 3	9 cm ³ 7	»
20 cm ³	17 cm ³ 5	13 cm ³ 5	100	10'	10 cm ³	10 cm ³	»
20 cm ³	20 cm ³	16 cm ³ 1	100	10'	10 cm ³	10 cm ³	»

*Dosage volumétrique de l'acide salicylique
au moyen de l'iode et du carbonate de sodium*

L'iode et le carbonate de sodium réagissent sur l'acide salicylique d'après l'équation :



La solution-étalon dont nous nous sommes servi renfermait, par litre, 2 gr. 30 d'acide salicylique solubilisé au moyen de 170 cm³ de solution de carbonate de sodium N/10, quantité d'alcali carbonaté correspondant à 1 molécule de soude.

Nos prises d'essai de 10 cm³ renfermaient 0 gr. 023 de salicylate de sodium, quantité qui nécessite théoriquement 3 molécules d'alcali (5 cm³ de solution de car-

bonate alcalin N/10) pour être transformé en présence d'iode en triiodophénol.

Volume d'iode N/10	Volume de CO_3Na_2 N/10	Total des molécules d'alcali	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidulation
15 cm ³	10 cm ³	7 cm ³	50	10'	7 cm ³ 1	7 cm ³ 9	blanc
20 cm ³	12 cm ³ 5	8 cm ³ 5	100	10'	11 cm ³ 3	8 cm ³ 7	»
20 cm ³	15 cm ³	10 cm ³	100	10'	10 cm ³ 2	9 cm ³ 8	»
15 cm ³	15 cm ³	10 cm ³	50	10'	5 cm ³ 4	9 cm ³ 6	»
20 cm ³	15 cm ³	10 cm ³	100	10'	10 cm ³ 4	9 cm ³ 6	»
25 cm ³	15 cm ³	10 cm ³	150	10'	15 cm ³ 4	9 cm ³ 6	»
20 cm ³	15 cm ³	10 cm ³	100	10'	10 cm ³ 4	9 cm ³ 6	»
20 cm ³	17 cm ³ 5	11 cm ³ 7	100	10'	10 cm ³ 1	9 cm ³ 9	»
20 cm ³	20 cm ³	13 cm ³	100	10'	10 cm ³	10 cm ³	»
20 cm ³	20 cm ³	13 cm ³	100	10'	9 cm ³ 9	10 cm ³ 1	à peine rose
20 cm ³	25 cm ³	16 cm ³	100	10'	9 cm ³ 85	10 cm ³ 15	»
20 cm ³	30 cm ³	19 cm ³	100	10'	9 cm ³ 85	10 cm ³ 15	»

III. — DOSAGE IODOMÉTRIQUE DE L'ACIDE

PARA-OXYBENZOÏQUE

L'acide para-oxybenzoïque qui nous a servi fondait à 208°; il était légèrement jaune.

Notre solution-étalon renfermait, par litre, 2 gr. 30 d'acide et 2 gr. de soude contenus dans 50 cm³ de solution N (3 molécules de soude pour 1 molécule d'acide para-oxybenzoïque).

Nos essais ont été effectués dans les conditions déjà indiquées avec 10 cm³ de cette solution-étalon, c'est-à-dire 0 gr. 023 du produit.

Résultats :

TABLEAU A

Volume d'iode N/10	Volume de OII Na N/10	Total des molécules pour 1 mol. d'acide	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de S ² O ³ Na ² N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidulation
17 cm ³ 5	0 cm ³	3	75	15'	12 cm ³ 75	4 cm ³ 75	blanc
17 cm ³ 5	5 cm ³	6	75	20'	9 cm ³ 70	7 cm ³ 80	»
17 cm ³ 5	7 cm ³ 5	7.5	75	20'	9 cm ³ 70	7 cm ³ 8	»
17 cm ³ 5	10 cm ³	9	75	20'	9 cm ³ 90	7 cm ³ 6	»

Les liqueurs des deux premiers essais ont abandonné dès le début de la réaction un précipité; celle du troisième a fourni un précipité au bout de 20'.

TABLEAU B

Dans ce tableau sont inscrits les résultats obtenus quand on a employé des quantités d'alcali en excès par rapport à l'iode.

17 cm ³ 5	10 cm ³	9	75	30'	9 cm ³ 8	7 cm ³ 7	blanc
20 cm ³	20 cm ³	18	100	30'	14 cm ³ 7	5 cm ³ 8	»
22 cm ³ 5	30 cm ³	27	110	30'	17 cm ³ 6	4 cm ³ 9	»

On voit par ces résultats que lorsque tout l'iode est fixé à l'état d'hypoiodite et qu'il reste encore de l'alcali libre, il ne se produit qu'un phénol moins halogéné que le triiodophénol, bien que la quantité d'iode soit théoriquement plus que suffisante pour former ce phénol triiodé.

TABLEAU C

Influence, sur la réaction, de la durée de cette réaction

Volume d'iode N/10	Volume de OH Na N/10	Total des molécules de OH Na pour 1 mol. d'acide	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de S ² O ³ Na ² N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidulation
17 cm ³ 5	10 cm ³	9	75	20'	9 cm ³ 90	7 cm ³ 60	blanc
17 cm ³ 7	10 cm ³	9	75	30'	10 cm ³ 4	7 cm ³ 7	,
17 cm ³ 5	10 cm ³	9	75	60'	9 cm ³ 4	8 cm ³ 1	,

En prolongeant la durée de la réaction, il semble que l'on obtienne de meilleurs résultats.

*Dosage de l'acide para-oxybenzoïque
en présence d'alcali carbonaté*

Nous avons utilisé la même solution-étalon renfermant déjà, pour 1 molécule d'acide, 3 molécules de soude.

TABLEAU D

Volume d'iode N/10	Volume de CO ² Na ²	Total des molécules d'alcali pour 1 mol. d'acide	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de S ² O ³ Na ² N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidulation
17 cm ³ 5	9 cm ³	6	75	15'	9 cm ³ 4	8 cm ³ 1	blanc
17 cm ³ 5	10 cm ³	9	75	15'	9 cm ³ 2	8 cm ³ 3	,
17 cm ³ 5	15 cm ³	12	75	15'	9 cm ³ 2	8 cm ³ 3	,

IV. — DOSAGE IODOMÉTRIQUE DE L'ACIDE IODO-5-SALICYLIQUE
ET DE L'ACIDE DIIDO-3.5-SALICYLIQUE

MM. BRENANS et GIROD (1) ont transformé, par l'action de l'iode et d'un alcali, l'acide iodo-5-salicylique puis l'acide diiodo-3.5-salicylique, en triiodo-2.4.6-phénol.

Il était à prévoir qu'on pourrait effectuer le dosage iodométrique de ces acides iodo-salicyliques.

(1) P. BRENANS et Ch. GIROD, C. R. Ac. Sc., 1928, CLXXXVI, p. 1851.

L'acide iodosalicylique cristallisé dont on s'est servi fondait à 198°.

Notre solution-étalon a été préparée en dissolvant 6 gr. 6 d'acide iodosalicylique dans 250 cm³ de solution de carbonate de sodium N/10 (1 molécule d'alcali) et en complétant la solution à 1 litre.

Nos expériences ont été conduites dans les conditions habituelles, en opérant sur des volumes de 10 cm³ de la solution-étalon, qui renferment 0 gr. 066 du composé. Cette quantité d'acide iodé exige 5 cm³ de solution d'alcali carbonaté N/10 (c'est-à-dire 2 molécules d'alcali libre) pour que la réaction ait lieu d'après la théorie. Notre solution-étalon renferme déjà, à l'état d'iodo-5-salicylate de sodium, 1 mol. d'alcali carbonate.

Dosage de l'acide iodo-5-salicylique

a) En présence de soude.

TABLEAU A

15 cm ³	12 cm ³ 5	6	50	15'	5 cm ³	10 cm ³	blanc
17 cm ³	12 cm ³ 5	6	75	15'	7 cm ³ 5	10 cm ³	»
20 cm ³	12 cm ³ 5	6	100	15'	10 cm ³ 1	9 cm ³ 9	rose

TABLEAU B

17 cm ³ 5	10 cm ³	5	75	10'	7 cm ³ 9	9 cm ³ 6	blanc
17 cm ³ 5	20 cm ³	9	75	10'	8 cm ³ 6	8 cm ³ 9	»
17 cm ³ 5	25 cm ³	11	75	10'	10 cm ³ 2	7 cm ³ 3	»

On peut constater ici l'effet nuisible d'un excès de soude par rapport à l'iode sur l'iodation totale de l'acide iodo-5-salicylique.

b) En présence de carbonate de sodium.

Ce dosage est basé sur la réaction :

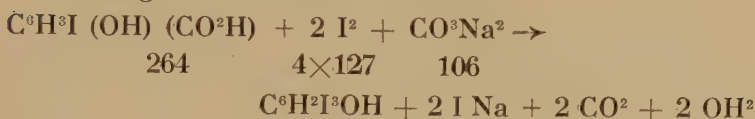


TABLEAU C

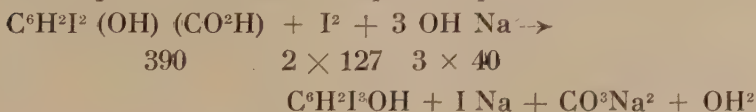
Dans deux expériences préliminaires faites l'une avec 17 cm³ 5 de solution d'iode N/10, 10 cm³ de solution de carbonate N/10, l'autre avec 17 cm³ 5 d'iode N/10 et 12 cm³ 5 de carbonate N/10, un précipité s'est formé au bout de quelques minutes et il était absorbé respectivement 7 cm³ 4 et 8 cm³ 4 de solution d'iode N/10, la réaction ayant duré 20 minutes.

Volume d'iode N/10	Volume de CO ³ Na ² N/10	Total des molécules évaluées en OH Na	Excès d'iode p. 100	Durée	Volume de S ² O ³ Na ² N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidulation
15 cm ³	15 cm ³	7	50	40'	5 cm ³ 65	9 cm ³ 35	blanc
17 cm ³ 5	16 cm ³	7.11	75	10'	8 cm ³	9 cm ³ 5	un peu rose
17 cm ³ 5	20 cm ³	9	75	40'	7 cm ³ 45	10 cm ³ 05	rose
17 cm ³ 5	20 cm ³	9	75	10'	7 cm ³ 25	10 cm ³ 25	"
17 cm ³ 5	25 cm ³	11	75	10'	7 cm ³ 15	10 cm ³ 35	"

Les chiffres un peu forts proviennent du fait que le triiodophénol retient, à la façon d'une laque, un peu d'iode non décelable à l'hyposulfite de sodium.

V. — DOSAGE DE L'ACIDE DIIDO-3.5-SALICYLIQUE

La transformation de l'acide diiodosalicylique en triiodophénol s'effectue d'après l'équation :



Une quatrième molécule est nécessaire pour maintenir en solution le triiodophénol formé.

L'acide diiodo-3,5-salicylique cristallisé qui nous a servi, fondant à 228°, était pur.

Notre solution-étalon a été faite en dissolvant 1 gr. 95 d'acide diiodosalicylique à l'aide d'une solution qui renfermait 0 gr. 20 d'alcali (soit 5 cm³ de soude N) et en complétant la liqueur à 200 cm³.

Nos prises d'essais de 20 cm³ de la solution contenant 0,195 d'acide nécessitent, d'après la théorie, 2 molécules d'alcali (c'est-à-dire 10 cm³ de solution N/10).

TABLEAU A

Un essai fait avec 20 cm³ de la solution, 15 cm³ d'iode N/10 et 7 cm³ 35 de soude N/10 a donné, au bout de 10', un précipité; l'iode de 8 cm³ 8 de solution d'iode N/10 a été absorbé. Un deuxième essai contenant 20 cm³ de la solution, 15 cm³ d'iode N/10, 10 cm³ de soude N/10, s'est comporté de même; l'iode de 9 cm³ 8 de solution d'iode a réagi.

Volume d'iode N/10	Volume de OH Na N/10	Total des molécules de OH Na	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de S ² O ³ Na ² N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidulation.
15 cm ³	12 cm ³ 5	3.4	50	15'	5 cm ³	10 cm ³	blanc
15 cm ³	15 cm ³	4	50	10'	5 cm ³	10 cm ³	»
15 cm ³	15 cm ³	4	50	15'	5 cm ³	10 cm ³	»
15 cm ³	20 cm ³	5	50	20'	5 cm ³	40 cm ³	»
15 cm ³	20 cm ³	5	50	30'	5 cm ³	10 cm ³	»

La transformation de l'acide diiodosalicylique en triiodophénol est totale pour des proportions d'alcali représentant de 3 molécules 5 à 5 molécules de OH Na pour 1 molécule de l'acide diiodé. La durée de la réaction peut être de 30' sans que le triiodophénol formé fixe de l'iode dissimulé à l'hyposulfite de sodium.

TABLEAU B

Les essais portant sur 10 cm³ de la solution-étalon ou 0 gr. 0975 d'acide diiodé ont été effectués pour juger de l'influence retardatrice d'un excès d'alcali.

7 cm ³ 5	15 cm ³	7	50	15'	2 cm ³ 9	4 cm ³ 6	blanc
7 cm ³ 5	17 cm ³ 5	8	50	15'	3 cm ³ 2	4 cm ³ 3	»

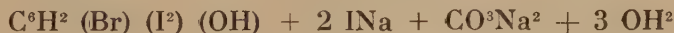
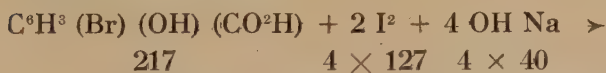
TABLEAU C

Essais faits avec l'iode et le carbonate de sodium sur 10 cm³ de solution-étalon soit 0 gr. 0975 d'acide diiodé.

7 cm ³ 5	7 cm ³ 5	4	50	20'	3 cm ³ 2	4 cm ³ 3	} cet essai a précipité après 5'
7 cm ³ 5	10 cm ³	5	50	20'	2 cm ³ 9	4 cm ³ 6	
7 cm ³ 5	15 cm ³	7	50	20'	2 cm ³ 5	5 cm ³	} précipité blanc après acidulation rose

VI. — DOSAGE IODOMÉTRIQUE DE L'ACIDE BROMO-5-SALICYLIQUE

MM. BRENANS et GIROD (1) ont transformé, par le réactif (iode et alcali) l'acide bromo-5-salicylique en bromo-4-diiodo-2.6-phénol.



Nous avons cherché si cette réaction pouvait servir au dosage volumétrique de cet acide bromé.

L'acide bromo-5-salicylique pur utilisé dans nos dosages fond à 167-168°. Notre solution-étalon renfermait,

(1) P. BRENANS et Ch. GIROD, *C. R. Ac. Sc.*, 1928, CLXXXV, p. 1128.

pour 250 cm³ de liqueur, 1 gr. 356 d'acide bromosalicylique dissous au moyen de 12 cm³ 5 de solution de soude N (2 molécules d'alcali pour 1 molécule d'acide).

Nous avons opéré, toujours dans les conditions des dosages précédents, avec des prises d'essai de 10 cm³ renfermant ainsi 0 gr. 0542 d'acide bromosalicylique.

a) Dosages faits avec la soude.

TABLEAU A

Volume d'iode N/10	Volume de OH Na N/10	Total des mol. de OH Na pour 1 mol. d'acide	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de S ² O ³ Na ² N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidulation
17 cm ³ 5	5 cm ³	6	75	20'	9 cm ³ 4	8 cm ³ 4	la liqueur a fourni dès le début un précipité blanc »
17 cm ³ 5	10 cm ³	6	75	20'	7 cm ³ 75	9 cm ³ 75	
17 cm ³ 5	15 cm ³	8	75	20'	7 cm ³ 85	9 cm ³ 65	

b) Dosages faits avec le carbonate de sodium.

TABLEAU B

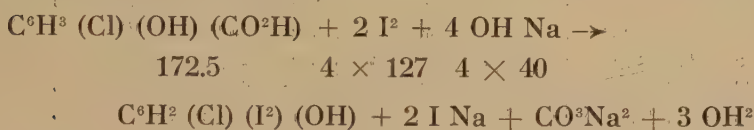
17 cm ³ 5	5 cm ³	4	75	15'	10 cm ³ 7	6 cm ³ 8	blanc
17 cm ³ 5	10 cm ³	6	75	20'	8 cm ³ 55	8 cm ³ 55	»
17 cm ³ 5	10 cm ³	6	75	30'	8 cm ³ 15	9 cm ³ 35	»
17 cm ³ 5	15 cm ³	8	75	20'	7 cm ³ 45	10 cm ³ 05	»
17 cm ³ 5	20 cm ³	12	75	20'	7 cm ³ 35	10 cm ³ 15	rosé

MM. BRENANS et GIROD (*loc. cit.*) ont indiqué que le bromodiiodo-2.6-phénol, formé par l'action de l'iode et d'un alcali sur l'acide bromo-5-salicylique, se transformait en présence du carbonate de sodium en un corps rouge insoluble renfermant du brome et de l'iode, de nature rappelant celle du rouge de LAUTEMANN.

Ici, il ne peut être question de ce composé bromo-iodé insoluble puisque nos liqueurs sont restées limpides durant le temps de la réaction. L'absorption trop grande d'iode est due à ce que le phénol bromodiiodé précipité a fixé un peu d'halogène à la façon d'une teinture.

VII. — DOSAGE IODOMÉTRIQUE DE L'ACIDE CHLORO-5-SALICYLIQUE

MM. BRENANS et GIROD (1) ont préparé, en faisant agir l'iode et un alcali sur l'acide chloro-5-salicylique, le chloro-4-diiodo-2.6-phénol.



Nous avons vérifié que cette réaction se prêtait à un dosage volumétrique de l'acide chloro-5-salicylique.

L'acide chloro-5-salicylique pur qui a servi à nos expériences était cristallisé en longues aiguilles, fusibles à 172°.

Notre solution-étalon a été préparée en dissolvant 0 gr. 8625 d'acide chloro-salicylique dans 5 cm³ de solution de soude N (c'est-à-dire 0 gr. 20 d'alcali représentant 1 molécule) et en complétant à 200 cm³.

Nos dosages ont été effectués, comme d'habitude, sur 10 cm³ de la solution, soit 0 gr. 043125 de l'acide chloro-salicylique.

(1) P. BRENANS et Ch. GIROD, *C. R. Ac. Sc.*, 1928, CLXXXVI, p. 1553.

a) Dosages faits avec la soude.

TABLEAU A

Volume d'iode N/10	Volume de OH Na N/10	Total des mol. de OH Na pour 1 mol. d'acide	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de $S^2O_3^{2-} Na^+$ N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidulation
15 cm ³	5 cm ³	3	50	10'	8 cm ³ 5	6 cm ³ 5	a précipité vers la fin
15 cm ³	7 cm ³ 5	4	50	10'	7 cm ³	8 cm ³	blanc
15 cm ³	10 cm ³	5	50	10'	6 cm ³	9 cm ³	»
15 cm ³	7 cm ³ 5	4	50	15'	6 cm ³ 8	8 cm ³ 7	»
15 cm ³	10 cm ³	5	50	25'	5 cm ³ 75	9 cm ³ 25	»
15 cm ³	13 cm ³	6.2	50	30'	5 cm ³ 4	9 cm ³ 6	»
20 cm ³	15 cm ³	7	100	30'	9 cm ³ 8	10 cm ³ 2	»
20 cm ³	17 cm ³ 5	8	100	30'	9 cm ³ 9	10 cm ³ 1	»
15 cm ³	17 cm ³ 5	8	50	30'	7 cm ³ 5	7 cm ³ 5	»

On voit, par les résultats inscrits dans ce tableau, que la transformation de l'acide chloro-5-salicylique en chloro-4-diiodo-2.6-phénol est moins rapide que la transformation en triiodophénol du phénol et de l'acide salicylique.

Le résultat du dernier dosage montre l'action nuisible pour l'iodation totale de l'acide chlorosalicylique, d'un excès de soude par rapport à l'iode.

b) Dosages faits avec le carbonate de sodium.

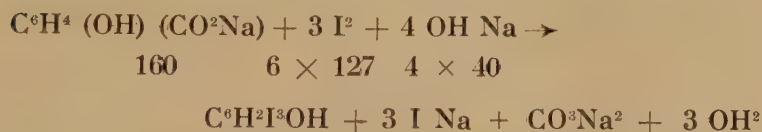
TABLEAU B

15 cm ³	10 cm ³	5	50	25'	8 cm ³ 2	6 cm ³ 8	blanc
15 cm ³	12 cm ³ 5	6	50	30'	6 cm ³ 9	8 cm ³ 1	»
20 cm ³	15 cm ³	7	100	30'	10 cm ³ 6	9 cm ³ 4	»
20 cm ³	18 cm ³ 5	8.4	100	25'	9 cm ³ 7	10 cm ³ 3	»
20 cm ³	25 cm ³	11	100	25'	9 cm ³ 4	0 cm ³ 6	»

L'emploi d'un excès d'alcali par rapport à la proportion d'iode détermine la formation d'un chlorodiiodophénol souillé d'iode sous forme d'une laque rose où l'iode n'est plus décelable par l'hyposulfite de sodium en milieu acide. Aussi les résultats des deux derniers dosages sont-ils un peu trop élevés.

VIII. — DOSAGE IODOMÉTRIQUE DU SALICYLATE DE SODIUM

Le salicylate de sodium est transformé par le réactif (iode + alcali) en triiodophénol.



On peut effectuer un dosage volumétrique exact du salicylate de sodium basé sur cette réaction.

Nos essais ont été réalisés avec une solution renfermant par litre 2 gr.6673 de salicylate de sodium.

Nos premiers essais ont été faits sur 5 cm³, 10 cm³ et 15 cm³ de la solution mère.

a) Dosages faits avec la soude

TABLEAU A

Volume d'iode N/10	Volume de OH Na N/10	Total des molécules de OH Na	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de S ² O ³ Na ⁺	Volume de I N/10	Couleur du précipité après acidulation
10 cm ³	10 cm ³	4	100	10'	5 cm ³ 7	4 cm ³ 3	blanc
15 cm ³	15 cm ³	10	75	20'	5 cm ³ 7	9 cm ³ 3	"
25 cm ³	20 cm ³	13		25'	10 cm ³	15 cm ³	"

TABLEAU B

Ces essais ont été institués pour voir l'influence, sur la réaction, de l'emploi d'un excès d'iode pour des volumes de solution-étalon égaux à 10 cm³, les proportions d'alcali restant les mêmes.

15 cm ³	10 cm ³	7	50	25'	4 cm ³ 9	10 cm ³ 1	blanc
20 cm ³	10 cm ³	7	100	25'	9 cm ³ 95	10 cm ³ 05	un peu rose
25 cm ³	10 cm ³	7	150	25'	15 cm ³ 1	9 cm ³ 9	rose

L'iodation du salicylate de sodium par un excès d'iode n'entraîne pas la formation d'un dérivé plus halogéné que le triiodophénol.

TABLEAU C

Dans ce tableau figurent les résultats obtenus en prolongeant la durée de la réaction.

20 cm ³	10 cm ³	7	100	15'	10 cm ³	10 cm ³	blanc
20 cm ³	10 cm ³	7	100	30'	10 cm ³	10 cm ³	rose
20 cm ³	10 cm ³	7	100	60'	10 cm ³ 1	9 cm ³ 9	rouge

Le triiodophénol rose formé après 30' à 60' renferme de l'iode dissimulé.

TABLEAU D

L'action de l'iode est très affaiblie quand on emploie une proportion d'alcali supérieure à la quantité voulue selon l'équation :



15 cm ³	15 cm ³	10	75	20'	4 cm ³	10 cm ³ 1	blanc
15 cm ³	20 cm ³	13	75	20'	7 cm ³ 2	7 cm ³ 8	blanc moins important
15 cm ³	25 cm ³	16	75	20'	7 cm ³ 3	7 cm ³ 7	blanc peu important

b) Dosages faits avec le carbonate de sodium

Expériences faites sur 10 cm³ de la solution c'est-à-dire sur 0 gr. 02667 de salicylate.

Volume d'iode N/10	Volume de CO ³ Na ² N/10	Total des mol. d'alcali évaluées en OH Na	Excès d'iode p. 400	Durée de la réaction	Volume S ² O ³ Na ² N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidulation
15 cm ³	10 cm ³	7	50	15'	7 cm ³ 3	7 cm ³ 7	blanc
15 cm ³	15 cm ³	10	50	15'	5 cm ³ 35	9 cm ³ 65	»
15 cm ³	17 cm ³ 5	11.5	50	15'	5 cm ³	10 cm ³	»
15 cm ³	20 cm ³	14	50	15'	5 cm ³	10 cm ³	»

Essais faits avec des proportions croissantes d'iode.

15 cm ³	15 cm ³	10	50	15'	5 cm ³ 3	4 cm ³ 7	blanc
20 cm ³	20 cm ³	14	100	15'	10 cm ³	10 cm ³	»
25 cm ³	25 cm ³	17	150	15'	14 cm ³ 8	10 cm ³ 2	»

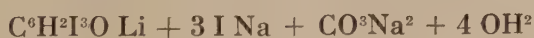
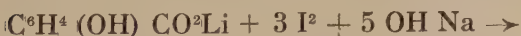
Essais faits avec des quantités d'alcali carbonaté en excès par rapport à l'iode.

20 cm ³	15 cm ³	10	100	15'	10 cm ³ 2	9 cm ³ 8	blanc
20 cm ³	20 cm ³	14	100	15'	10 cm ³	10 cm ³	»
20 cm ³	30 cm ³	20	100	15'	10 cm ³	10 cm ³	»

L'emploi d'un excès d'alcali carbonaté, par rapport à la proportion d'iode, n'empêche point la formation du triiodophénol.

IX. — DOSAGE IODOMÉTRIQUE DU SALICYLATE DE LITHIUM

Le réactif (iode + alcali) change le salicylate de lithium en triiodophénol.



Nous avons effectué quelques essais dans le but de connaître si ce salicylate pouvait être titré volumétriquement avec la solution d'iode N/10.

La solution de salicylate de lithium qui nous a servi renfermait 0 gr. 60 de salicylate pour 250 cm³ d'eau distillée.

10 cm³ de cette solution renfermant 0 gr. 024 de sel doivent absorber théoriquement l'iode de 10 cm³ de liqueur d'iode iodurée N/10.

TABLEAU A

VOLUME d'iode N/10	VOLUME de OII Na N/10	Total des mol. d'alcali pour 1 mol. de sel	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	VOLUME de S ² O ³ Na ² N/10	VOLUME d'iode N/10	Couleur du précipité
15 cm ³	15 cm ³	10	50	45'	6 cm ³ 2	7 cm ³	blanc
20 cm ³	20 cm ³	13.5	100	15'	11 cm ³ 1	8 cm ³ 9	»
25 cm ³	20 cm ³	13.5	150	15'	15 cm ³ 4	9 cm ³ 6	»
25 cm ³	15 cm ³	10	150	25'	15 cm ³ 3	9 cm ³ 7	rose
20 cm ³	10 cm ³	7.3	100	60'	10 cm ³ 2	9 cm ³ 8	»
25 cm ³	10 cm ³	7.3	150	60'	15 cm ³ 1	9 cm ³ 9	»
25 cm ³	25 cm ³	16.6	150	25'	15 cm ³ 9	9 cm ³ 1	blanc
25 cm ³	32 cm ³	21	150	25'	17 cm ³	8 cm ³	■

Il semble ici qu'un grand excès d'iode et une durée de réaction assez longue sont nécessaires pour que la transformation du salicylate de lithium en triiodophénol soit totale. On retrouve ici l'action nuisible d'un excès d'alcali employé par rapport à l'iode.

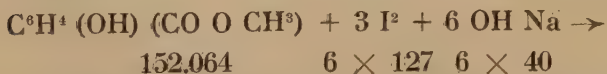
CHAPITRE III

DOSAGE IODOMÉTRIQUE DE QUELQUES ÉTHERS DE L'ACIDE SALICYLIQUE

L'acide salicylique seul, ou l'acide salicylique accompagné de phénol, provenant de la saponification de quelques éthers de cet acide-phénol sont transformés, par l'action de l'iode et d'un alcali en triiodo-2.4.6-phénol. Nous avons appliqué à ces éthers préalablement saponifiés notre technique de dosage volumétrique.

I. — DOSAGE IODOMÉTRIQUE DU SALICYLATE DE MÉTHYLE

L'équation représentant le principe de ce dosage est la suivante :



Nous avons saponifié le salicylate de méthyle (point d'ébullition 224°) en maintenant au bain-marie, avec réfrigérant à reflux, 0 gr. 507 de l'éther additionné de 10 cm³ d'eau et de 33 cm³ 5 de solution de soude N/10.

La saponification une fois terminée, nous avons étendu la liqueur limpide à 200 cm³.

Ces dosages ont été effectués, en suivant la technique indiquée, sur 10 cm³ de solution correspondant à 0 gr. 02535 d'éther méthyl-salicylique.

a) Dosages faits avec la soude N/10.

Volume d'iode N/10	Volume de OH Na N/10	Total des mol. d'alcali pour 1 mol. d'éther	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de $S^2O_3Na^2$ N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidulation
15 cm ³	5 cm ³	4	50	10'	7 cm ³	7 cm ³ 7	a précipité pendant la réaction
15 cm ³	10 cm ³	7	50	12'	5 cm ³	10 cm ³	blanc
17 cm ³ 5	15 cm ³	12	75	12'	7 cm ³ 6	9 cm ³ 9	»
17 cm ³ 5	20 cm ³	14	75	10'	8 cm ³ 8	8 cm ³ 7	»

Dans une expérience faite sur 20 cm³ de solution avec 17 cm³ 5 d'iode N/10 et 10 cm³ de soude N/10, l'iode de 10 cm³ de solution d'iode N/10 a été absorbé au bout de 10 minutes.

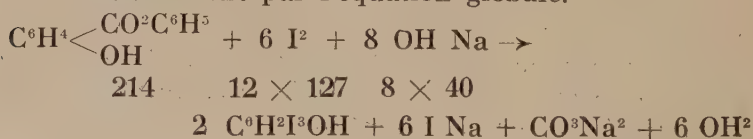
b) Dosages faits avec le carbonate de sodium N/10

15 cm ³	7 cm ³ 5	5.3	50	10'	8 cm ³ 9	6 cm ³ 1	blanc
17 cm ³ 5	10 cm ³	7	75	10'	10 cm ³ 3	7 cm ³ 2	»
17 cm ³ 5	15 cm ³	10	75	10'	8 cm ³	9 cm ³ 5	»
17 cm ³ 5	15 cm ³	10	75	15'	7 cm ³ 9	9 cm ³ 6	»
17 cm ³ 5	20 cm ³	14	75	15'	7 cm ³ 5	10 cm ³	»
17 cm ³ 5	25 cm ³	16	75	15'	7 cm ³ 5	10 cm ³	un peu rose

II. — DOSAGE IODOMÉTRIQUE DU SALICYLATE DE PHÉNYLE

Les alcalis saponifient, à chaud, le salicylate de phényle en donnant du salicylate et du phénate de sodium qui peuvent être titrés volumétriquement par une solution d'iode N/10.

On peut représenter la saponification de cet éther et l'action de l'iode en milieu alcalin sur les produits de son dédoublement par l'équation globale.



Le dosage pondéral du salol dont nous nous sommes servis a été fait, par pesée du rouge de LAUTEMANN, en employant la technique indiquée par M. FREDERIC (1), puis la technique de M. FRANÇOIS et Mlle SEGUIN (2). Les chiffres trouvés, exprimés en salol pur, étaient de 98,69 et 98.25 0/0.

La saponification de cet éther a été réalisée en maintenant au bain-marie bouillant, avec réfrigérant à reflux, 0 gr. 357 de salol additionné de 20 cm³ d'eau distillée et de 35 cm³ de soude N/10 (2 molécules).

La saponification achevée, la solution a été étendue à 200 cm³.

Nos dosages ont été effectués, dans les conditions des dosages précédents, avec 10 cm³ de cette solution renfermant 0,01783 de salol.

a) Dosages en présence de soude

Volume d'iode N/10	Volume de OH Na N/10	Total des mol. de OH Na pour 1 mol. de salol	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de S ² O ₃ Na ² N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidulation
45 cm ³	10 cm ³	14	50	10'	5 cm ³	10 cm ³	blanc
17 cm ³ 5	12 cm ³ 5	17	75	10'	7 cm ³ 4	10 cm ³ 1	»
17 cm ³ 5	15 cm ³	20	75	10'	7 cm ³ 9	9 cm ³ 6	»
17 cm ³ 5	15 cm ³	20	75	25'	7 cm ³ 6	9 cm ³ 9	»
17 cm ³ 5	20 cm ³	28	75	10'	9 cm ³ 2	8 cm ³ 3	»
17 cm ³ 5	30 cm ³	22	75	10'	9 cm ³ 9	7 cm ³ 6	»

Les résultats de ces dosages montrent que la transformation totale en triiodophénol, par l'action de l'iode et de la soude, des produits de la saponification du salol exige l'emploi de 10 à 20 molécules d'alcali pour 1 molécule d'éther. En employant de l'alcali en proportion plus

(1) M. FREDERIC. *Thèse Doct. Univ. Nancy*, 1933, p. 49.

(2) M. FRANÇOIS et Mlle SEGUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, (4^e s.), XLIX, p. 1222.

élevée, de façon à fixer à l'état d'hypoiodite tout l'iode appelé à réagir et qu'il reste encore de l'alcali libre, l'iodation du phénol et de l'acide salicylique est incomplète et produit un phénol moins halogéné que le triiodophénol.

b) Dosages en présence de carbonate de sodium.

Volume d'iode N/10	Volume de CO^3Na^* N/10	Total des molécules d'alcali	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^*$ N/10	Volume d'iode N/10	Couleur du précipité après acidification
17 cm ³ 5	10 cm ³	14	75	10'	8 cm ³ 9	8 cm ³ 6	blanc
17 cm ³ 5	15 cm ³	20	75	10'	7 cm ³ 4	10 cm ³ 1	rose
17 cm ³ 5	20 cm ³	20	75	10'	7 cm ³ 4	10 cm ³ 1	rose

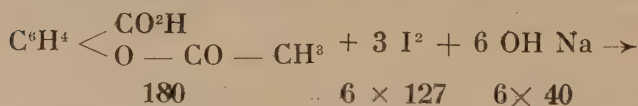
D'après ces résultats, on peut employer une quantité d'alcali carbonaté en excès par rapport à la proportion d'iode, pour la transformation totale en triiodophénol du phénol et de l'acide salicylique, constituants du salol.

Les chiffres trouvés sont un peu forts, du fait que le triiodophénol a retenu sous forme de laque un peu d'iode qui n'est pas décelable à l'hyposulfite de sodium.

III. — DOSAGE IODOMÉTRIQUE DE L'ACIDE ACÉTYLSALICYLIQUE.

L'acide acétylsalicylique est décomposé par les alcalis en acétate et salicylate alcalins. Le salicylate qui est transformé par le réactif (iode + alcali) en triiodo - 2. 4. 6 - phénol peut être titré volumétriquement avec la solution d'iode N/10.

L'équation suivante peut représenter les deux réactions, la saponification et l'iodation de cet éther :



L'aspirine pure qui a servi pour ces essais avait la même origine que celle utilisée par M. FREDERIC (*loc. cit.*) pour effectuer les dosages de cet éther par pesée du rouge de LAUTEMANN.

La saponification de cet acide acétylsalicylique a été obtenue en traitant au bain-marie, jusqu'à évaporation à sec, 0 gr. 75 d'aspirine additionné de 10 cm³ d'alcool à 95° et 10 cm³ de solution de soude N/10 (un peu plus de 2 molécules pour 1 molécule d'éther). Le résidu de l'évaporation, repris par l'eau, a fourni une solution qu'on a complétée au volume de 250 cm³.

Nos dosages ont porté, comme précédemment, sur 10 cm³ de cette solution contenant 0 gr. 030 d'aspirine et une proportion d'alcali correspondant à 2 molécules.

a) Dosages avec la soude.

Volume d'iode N/10	Volume de OII Na N/10	Total des molécules d'alcali	Excès d'iode p. 100	Durée de la réaction	Volume de S ² O ³ Na ² N/10	Volume d'iode N/10	Couleur après acidulation
15 cm ³	10 cm ³	8	50	10'	5 cm ³ 05	9 cm ³ 95	blanc
17 cm ³ 5	12 cm ³ 5	9.5	75	10'	5 cm ³ 25	9 cm ³ 75	»
20 cm ³	15 cm ³	12	100	10'	10 cm ³	10 cm ³	»
17 cm ³ 5	12 cm ³ 5	9.5	75	10'	6 cm ³ 95	10 cm ³ 55	»
17 cm ³ 5	17 cm ³ 5	12.5	75	10'	8 cm ³ 4	9 cm ³ 1	»
17 cm ³ 5	25 cm ³	17	75	10'	9 cm ³ 2	8 cm ³ 25	»
15 cm ³	20 cm ³	16	50	10'	6 cm ³ 75	8 cm ³ 15	»
15 cm ³	25 cm ³	17	50	10'	6 cm ³ 85	7 cm ³ 95	»
15 cm ³	30 cm ³	24	50	10'	7 cm ³ 05	7 cm ³ 95	»
15 cm ³	40 cm ³	32	50	10'	7 cm ³ 05	7 cm ³ 95	»

Les résultats satisfaisants sont obtenus en utilisant pour la transformation, par l'iode en milieu alcalin, de l'acide salicylique de l'aspirine en triiodophénol, de 8 à 12 molécules d'alcali pour 1 molécule d'éther.

L'iode agissant en présence d'un excès d'alcali, fournit une notable proportion de diiodophénol; la forma-

tion du diiodophénol seul nécessiterait l'absorption de l'iode de 6 cm³ 7 sur 15 cm³ mis en réaction.

En prolongeant la durée de la réaction, le triiodophénol renferme des traces d'iode dissimulé.

17 cm ³ 5	15 cm ³	12	75	20'	7 cm ³ 45	10 cm ³ 05	un peu rose rose
15 cm ³	10 cm ³	8	50	35'	4 cm ³ 24	10 cm ³ 75	

b) Dosages en présence de carbonate de sodium.

15 cm ³	10 cm ³	8	50	10'	7 cm ³ 15	7 cm ³ 85	blanc
20 cm ³	10 cm ³	8	100	10'	11 cm ³ 80	8 cm ³ 20	»
15 cm ³	13 cm ³	9 8	50	10'	5 cm ³ 70	9 cm ³ 30	»
17 cm ³ 5	12 cm ³ 4	9.5	75	10'	8 cm ³ 40	9 cm ³ 40	»
17 cm ³ 5	14 cm ³	10.4	75	10'	7 cm ³ 55	9 cm ³ 95	»
20 cm ³	17 cm ³ 50	12.3	100	40'	9 cm ³ 9	10 cm ³ 10	rose
17 cm ³ 50	14 cm ³	10.4	75	5'	7 cm ³ 91	9 cm ³ 60	blanc
20 cm ³ 5	15 cm ³	11	100	5'	10 cm ³ 2	9 cm ³ 80	»
17 cm ³	20 cm ³	46	70	10'	6 cm ³ 8	10 cm ³ 2	blanc
17 cm ³	25 cm ³	20	70	10'	6 cm ³ 8	10 cm ³ 2	à peine rose
17 cm ³	25 cm ³	28	70	10'	6 cm ³ 9	10 cm ³ 1	»

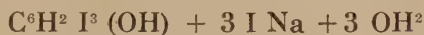
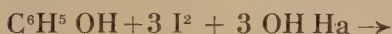
Ces résultats montrent que l'action de l'iode et d'un alcali carbonaté transforme totalement et assez rapidement l'acide salicylique de l'aspirine en triiodophénol, même lorsqu'on utilise des proportions de carbonate alcalin en excès par rapport aux quantités d'iode. Dans ces conditions pourtant, les chiffres obtenus sont un peu élevés, le triiodophénol teinté de rose ayant fixé un peu d'iode qui n'est pas enlevé par l'hyposulfite de sodium.

CONCLUSIONS

CHAPITRE PREMIER

1. — GÉNÉRALITÉS

L'iode en présence d'un alcali libre ou carbonaté agit, dans les conditions fixées par les équations suivantes, sur le phénol ou les acides ortho et para-oxybenzoïques en transformant ces composés en triiodo - 2. 4. 6 - phénol.



La méthode de dosage volumétrique de ces phénols, par l'iodométrie, est basée sur cette réaction qui consomme 6 atomes d'iode.

En faisant réagir sur ces composés des proportions plus grandes d'iode, en présence d'alcali libre ou carbonaté, on n'obtient pas un phénol plus halogéné que le triiodophénol.

Si on utilise, dans cette réaction d'iodation du phénol et des acides ortho et para-oxybenzoïques, une proportion d'alcali caustique suffisamment élevée par rapport à la quantité d'iode pour que l'iode soit totalement à l'état d'hypoiodite et d'iodure alcalin et qu'il reste encore de l'alcali libre, l'iodation s'arrête au moment où le diiodo - 2. 4 - phénol est formé ; l'alcali caustique en excès semble retenir l'iode d'après la loi d'action de masse.

Ce fait n'a pas lieu quand, avec l'iode, on emploie un excès d'alcali carbonaté.

Les chimistes qui ont étudié le dosage iodométrique du phénol et des acides oxybenzoïques n'ont pas signalé cette action nuisible de l'emploi d'un excès d'alcali libre, vis-à-vis de l'iode.

Le triiodo-2.4.6-phénol formé par l'action de l'iode et d'un alcali libre ou carbonaté sur ces phénols est un composé blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans les liqueurs alcalines, d'où il précipite par acidulation.

En solution alcaline, le triiodophénol se transforme en partie, déjà à froid, en un composé rouge, insoluble, découvert par LAUTEMANN (*loc. cit.*) qui lui a attribué la formule $C^6H^2I^3O$.

Dans cette transformation en diiodophénylène-oxyde le triiodophénol perd une molécule d'acide iodhydrique.

La transformation du triiodophénol en rouge de LAUTEMANN est plus rapide et plus complète quand on chauffe la solution alcaline.

Elle devient totale lorsqu'on ajoute à la liqueur alcaline une très faible proportion d'iode et cette faible quantité d'iode, utile pour la transformation, se retrouve intégralement en milieu acide, par l'hyposulfite alcalin.

M. BOUGAULT (*loc. cit.*) qui a découvert cette action catalytique de l'iode, a expliqué le mécanisme de cette curieuse réaction, mécanisme qui semble confirmer la formule de constitution attribuée au rouge de LAUTEMANN par KAMMERER et BENZINGER, celle d'une tétraiodo-

diphénylène-quinone $C^6H^2I^4O$. L'iode ajouté à la solution alcaline du triiodophénol passe à l'état d'hypoiodite, agit d'abord comme oxydant, en transformant le triiodophénol en quinone triodée; ce composé libère un atome d'iode et la molécule ainsi formée s'unit à une molécule semblable, à la fois par l'oxygène cétonique et par le carbone en position *para*, pour donner le composé de KAMMERER et BENZINGER (voir schéma page 21).

M. BRENANS suppose que dans les conditions expérimentales les réactions suivantes ont lieu :



L'acide hypoïodeux réagit comme suit sur le triiodophénate de sodium :



En admettant que ces équations représentent bien les phases de la transformation du triiodophénol en rouge de LAUTEMANN, elles indiquent que l'iode agit catalytiquement sur le triiodophénol puisque les quantités d'iode libre sont identiques avant et après cette transformation.

Si la formation, dans le dosage volumétrique du phénol et de l'acide salicylique, de rouge de LAUTEMANN, ne consomme pas l'iode et ainsi ne contribue pas à fournir des chiffres trop élevés, nous avons remarqué, toutefois, au cours de nos dosages volumétriques, que le triiodophénol formé était rose, retenant à la façon d'une teinture une faible quantité d'iode que l'hyposulfite de sodium n'atteint pas en milieu acide.

Dans ce cas, la quantité d'iode absorbée par le phénol et l'acide salicylique est un peu plus forte que celle exigée par les équations théoriques et les résultats des dosages sont un peu élevés.

Ce fait ne se produit pas quand, au lieu d'alcali libre, on emploie le carbonate de sodium.

Les conditions de formation du triiodophénol et du rouge de LAUTEMANN que nous venons d'exposer, conditions qui nous ont été suggérées par quelques essais, nous ont guidé pour établir une technique de dosage volumétrique un peu différente de celle appliquée avant nous pour le dosage du phénol, des acides ortho et para-oxybenzoïques et de quelques-uns de leurs dérivés.

Le phénol, l'acide salicylique, l'acide para-oxybenzoïque et les dérivés de ces phénols sur lesquels nous avons effectué ce dosage iodométrique nous ont d'abord servi à préparer des solutions titrées renfermant, pour 1 cen-

timètre cube, une quantité de produit capable d'absorber l'iode de 1 cm³ de solution d'iode iodurée N/10.

Notre prise d'essai est presque toujours de 10 cm³. Introduite dans un flacon qu'on peut fermer avec un bouchon de verre, elle est additionnée de volumes variables, toujours en excès, de la solution d'iode N/10, puis de volumes variables de solutions de soude ou de carbonate de sodium N/10, et enfin de 75 à 80 cm³ d'eau distillée. On mélange les liqueurs et on laisse la réaction se poursuivre à froid pendant des temps variables. Il ne doit pas, durant la réaction, se produire de précipité qui, de ce fait, échapperait à l'action iodante totale et à la transformation complète du composé en triiodophénol.

La réaction est terminée au bout de 5 à 20'. A ce moment, nous acidifions la liqueur au moyen d'acide sulfurique étendu, ce qui détermine la précipitation du triiodophénol au sein d'un liquide où se trouve l'iode qui n'a pas réagi.

On détermine l'halogène en excès au moyen d'une solution d'hyposulfite N/10 en présence d'empois d'amidon. Le triiodophénol formé apparaît blanc ou parfois plus ou moins teinté de rose.

II. — Notre technique de dosage iodométrique appliquée au phénol en solution dans la soude nous a donné, la durée de la réaction étant de 5 minutes, de bons résultats à deux conditions : celle d'utiliser pour 1 molécule de phénol, en présence d'un excès d'iode, de 4 à 5 molécules d'alcali libre, puis celle d'employer des proportions d'alcali libre ne dépassant pas les quantités fixées par l'équation :



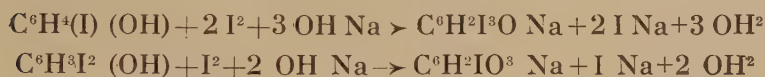
Si l'alcali est en excès par rapport à l'iode mis à réagir, les résultats sont trop faibles, l'iodation est incomplète et s'arrête au terme diiodophénol.

Ce fait ne se produit pas quand on utilise pour le dosage une proportion d'alcali carbonaté en excès par

rapport à la quantité d'iode en réaction. En outre, la transformation d'une molécule du phénol en triiodophénol avec l'iode et le carbonate de sodium exige au moins 8 molécules d'alcali.

Quand la réaction effectuée dans les conditions les meilleures dure 30 minutes, le triiodophénol obtenu par acidification de la liqueur retient de l'iode et les résultats sont un peu trop élevés.

III, IV et V. — Le réactif (iode+alcali) devait à priori transformer l'iodo-2-phénol, l'iodo-4-phénol et le diiodo-2.4-phénol en triiodo-2.4.6-phénol



Nous avons préparé ces phénols halogénés à l'état de pureté et nous avons effectué leur dosage iodométrique en suivant notre technique.

Les résultats obtenus indiquent qu'on peut, en effet, évaluer la pureté de ces phénols iodés par un dosage iodométrique, à condition d'utiliser, pour 1 molécule du phénol iodé, des proportions convenables d'alcali libre ou carbonaté. Une proportion d'alcali libre trop grande par rapport à la quantité d'iode empêche en effet la transformation totale de l'iodophénol en triiodophénol.

CHAPITRE II

I et II. — Les dosages iodométriques de l'acide salicylique effectués en utilisant la soude fournissent des résultats satisfaisants lorsqu'on évite l'emploi d'un excès d'alcali par rapport à l'iode.

Les dosages où l'on utilise un excès de carbonate de sodium par rapport à l'iode donnent des chiffres à peine trop élevés du fait qu'un peu d'iode s'est fixé sur le triiodophénol en le colorant en rose.

III. — Les résultats de nos dosages de l'acide para-oxybenzoïque sont faibles, notre échantillon, coloré en jaune, n'étant pas parfaitement pur.

Nous avons encore, dans le cas de cet acide phénol, remarqué l'effet nuisible, pour sa transformation totale en triiodophénol, de l'emploi d'un excès d'alcali libre par rapport à l'iode employé à la réaction.

IV et V. — L'acide iodo-5-salicylique et l'acide diiodo-3.5-salicylique se prêtent bien à un dosage iodométrique, effectué suivant notre technique en milieu alcali libre ou alcali carbonaté.

Dans l'action de l'iode sur ces acides iodosalicyliques en présence d'une proportion d'alcali libre suffisante pour fixer tout l'halogène et pour subsister en partie à l'état libre, la transformation de ces composés iodés en triiodo-phénol est incomplète.

L'emploi d'un trop grand excès d'alcali relativement à la quantité d'iode réagissant, présente l'inconvénient de fixer de l'iode, à l'état dissimulé, sur le triiodophénol.

VI et VII. — L'acide bromo-5-salicylique et l'acide chloro-5-salicylique soumis l'un et l'autre à l'action de l'iode et d'un alcali libre ou carbonaté, se transforment, comme l'ont indiqué MM. BRENANS et Ch. GIROD (*loc. cit.*), le premier en bromo-4-diiodo-2.6-phénol, le second en chloro-4-diiodo-2. 6-phénol.

Les dosages iodométriques effectués sur ces acides salicyliques halogénés, d'après notre technique, nous ont donné de bons résultats. Nous avons observé dans ces dosages l'action nuisible de l'alcali libre employé en excès par rapport à l'iode et aussi l'action nuisible de l'alcali carbonaté utilisé en excès relativement à l'iode, action se manifestant par une absorption trop grande d'iode dissimulé, par le bromodiiodophénol ou le chlorodiiodophénol.

VIII et IX. — Les résultats satisfaisants des dosages iodométriques faits, d'après notre technique, sur le sali-

cylate de sodium et le salicylate de lithium ont été obtenus dans les conditions indiquées par les équations théoriques.

Les résultats défectueux sont dus, comme pour tous les composés cités précédemment, à l'emploi, dans les dosages, d'un excès d'alcali libre à la formation, lorsqu'on utilise trop d'alcali carbonaté, le triiodophénol contenant de l'iode dissimulé.

En outre, le salicylate de lithium qui nous a servi n'était pas rigoureusement pur.

CHAPITRE III

I. — Nous avons appliqué notre technique de dosage iodométrique à l'acide salicylique provenant de la saponification, par la soude, du salicylate de méthyle.

A condition d'utiliser, en présence d'iode en excès, de 6 à 12 molécules d'alcali libre pour 1 molécule de salicylate de méthyle, nous obtenons, exprimés en éther, des pourcentages voisins de 100 0/0.

En opérant avec l'iode et le carbonate de sodium, on doit, pour obtenir ces résultats, employer une proportion d'alcali carbonaté représentant 12 à 16 molécules d'alcali libre pour 1 molécule du salicylate.

II. — L'acide salicylique et le phénol, produits par la saponification du salol sont transformés l'un et l'autre en triiodophénol dans les conditions qui ont été fixées par nos dosages iodométriques. De 10 à 20 molécules d'alcali caustique et plus de 20 molécules d'alcali carbonaté sont nécessaires pour que la transformation soit complète.

Les dosages dans lesquels une proportion de soude existe encore à l'état non combiné à l'iode ont fourni de mauvais résultats, cet excès d'alcali retenant, pour ainsi dire, une partie de l'iode nécessaire à l'iodation totale.

III. — Nous avons appliqué notre technique de dosage iodométrique à l'acide salicylique provenant de la saponification totale de l'acide acétylsalicylique.

Nos dosages indiquent les proportions d'alcali libre ou carbonaté qu'il est nécessaire d'employer, vis-à-vis de l'iode, pour réaliser la transformation de l'acide salicylique en triiodophénol.

Pour obtenir un dosage correct, il faut éviter, dans le cas du salol, comme dans celui de tous les composés soumis à ce dosage iodométrique, la présence, dans le mélange réagissant, d'alcali libre non combiné à l'iode.

Vu,

Le Président de la thèse :

PASTUREAU.

Vu et bon à imprimer

Nancy, le 8 Juin 1934

Le Doyen de la Faculté :

P. SEYOT.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 9 Juin 1934

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Président du Conseil d'Université :

L. BRUNTZ.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- BOUGAULT (J.). — *Journ. Pharm. et Chim.*, 1908, (6), XXVIII, p. 145-154.
- BOUGAULT (J.). — *Journ. Pharm. et Chim.*, 1917, (7), XVI, p. 33-45.
- BRENANS (P.). — *C. R. Ac. Sc.*, 1901, CXXXII, p. 831-833.
- BRENANS (P.) et GIROD (Ch.). — *C. R. Ac. Sc.*, 1928, CLXXXVI, p. 1128-1130, 1553-1555 et 1851-1852.
- ELSDON (G. D.). — *Pharmac. Journ.*, 1920, CV, p. 86.
- EVANS (M.W.). — *Journ. of amer. pharm. Assoc.*, 1923, XII, p. 225-228.
- FRANÇOIS (M.) et SEGUIN (Mlle L.). — *Bull. Soc. chim. France*, 1931, (4^e s.), XLIX, p. 1222-1229.
- FRÉDÉRIC (Paul). — *Thèse Doct. Univ. Nancy (Pharmacie)*, 1933.
- GARDNER (W. M.) et HODGSON (H. H.). — *Journ. of chem. Soc.*, 1909, XCV, II, p. 1819-1827.
- GIROD (Ch.). — *Thèse Doct. Univ. Paris (Pharmacie)*, 1929.
- KAMMERER (H.) et BENZINGER (E.). — *Ber. D. chem. Ges.*, 1878, XI, p. 557-561.
- LAUTEMANN (Ed.). — *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, 1861, CXX, p. 299-322.
- MESSINGER (J.) et VORTMANN (G.). — *Ber. D. chem. Ges.*, 1889, XXII, p. 2312-2322.
- MESSINGER (J.) et VORTMANN (G.). — *Ber. D. chem. Ges.*, 1890, XXIII, p. 2753-2756.
- WILKIE (J.M.). — *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1911, XXX, p. 398-402.
- YEU (K.). — *Thèse Doct. Univ. Paris (Pharmacie)*, 1932, p. 24.
-

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	7
--------------------	---

Plan de l'ouvrage.....	11
------------------------	----

PREMIERE PARTIE

HISTORIQUE :

Travaux de MESSINGER et VORTMANN	13
Travaux de GARDNER et HODGSON	15
Travaux de John M. WILKIE.....	15
Travaux de G. D. ELSDON.....	16
Travaux de M. W. EVANS	17

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I :

Généralités	18
Dosage volumétrique du phénol et de quelques dérivés iodés	22
Dosage iodométrique de l'iodo-2-phénol.....	28
Dosage iodométrique de l'iodo-4-phénol.....	41

CHAPITRE II :

Généralités	35
Dosage iodométrique de l'acide salicylique.....	35
Dosage iodométrique de l'acide para-oxybenzoïque.	37
Dosage iodométrique de l'acide iodo-5-salicylique..	39
Dosage iodométrique de l'acide diiodo-3-5-salicylique	41
Dosage iodométrique de l'acide bromo-5-salicylique.	43
Dosage iodométrique de l'acide chloro-5-salicylique.	45
Dosage iodométrique du salicylate de sodium	47
Dosage iodométrique du salicylate de lithium.....	49

CHAPITRE III :

Dosage par l'iode du salicylate de méthyle.....	51
Dosage iodométrique du salicylate de phényle.....	52
Dosage iodométrique de l'acide acétyl-salicylique..	54

CONCLUSIONS	57
-------------------	----

BIBLIOGRAPHIE	65
---------------------	----

Imp. L. HENRIOT
J. GUYOT & C^{ie}
20 - rue Gerbert - 20
:: :: PARIS :: ::

